



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CONSTRUÇÃO CIVIL**

**MODELOS DE PREVISÃO DA LIBERAÇÃO DE METAIS
PESADOS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS PRODUZIDAS COM
RESÍDUOS INORGÂNICOS**

Dissertação de mestrado apresentada
ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia Civil da Universidade
Federal de Santa Catarina como parte
dos requisitos necessários à obtenção
do título de Mestre em Engenharia
Civil.

**JEFFERSON DE SANTANA JACOB
ORIENTADOR: MALIK CHERIAF
FLORIANÓPOLIS, NOVEMBRO DE 2012.**

**MODELOS DE PREVISÃO DA LIBERAÇÃO DE METAIS
PESADOS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS PRODUZIDAS COM
RESÍDUOS INORGÂNICOS**

JEFFERSON DE SANTANA JACOB

Especialidade em ENGENHARIA CIVIL e aprovada em sua forma final
pelo programa de Pós-graduação em Engenharia Civil.

Dissertação julgada para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL

Prof. Dr. Roberto Caldas Andrade Pinto – Coordenador do PPGEC

Prof. Dr. Ing. Malik Cheriaf (UFSC) – Orientador

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa (Examinador Externo - UFABC)

Prof. Dr. João Cardoso de Lima (Examinador Externo - UFSC)

Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize (Examinador do PPGEC)

Dr. Julio Cesar Zanchet Piaia (Examinador Externo)

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que
ninguém viu, mas pensar o que
ninguém ainda pensou sobre aquilo
que todo mundo vê.”
(Arthur Schopenhauer)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Malik Cheriaf pelo grande apoio e paciência ao longo da escrita desta dissertação.

Agradeço à Prof. Janaíde Cavalcante Rocha por ter sido a primeira a me acolher neste Laboratório e ter me iniciado na pesquisa.

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro à pesquisa.

Gostaria de agradecer também à valorosa família ValoRes. Deixo registrado aqui um grande abraço para Cecília Schaefer, Caroline Venâncio, Lidiane Jochem, Eliz Manfroi e Julio Piaia, os quais fizeram parte da minha história dentro deste Laboratório, pela amizade, momentos de risos e longas discussões sobre a pesquisa.

Agradeço aos meus amigos Elbio Oliveira, Fernanda Oliveira, Daniel Gonçalves, Diego Leite, Franciely e Daiane Masson, por fazerem parte tão importante da minha vida em todos os momentos, inclusive nos quais eu mais precisei.

Ao meu grande companheiro Lucas Schoeninger, por ter me ajudado tanto em todos os momentos difíceis, e me dado força quando mais precisei.

Agradeço meus pais, os quais sempre estiveram do meu lado, me dando amor incondicional.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	OBJETIVOS.....	17
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	Problemática dos resíduos de construção e demolição (RCD) e seu reuso como agregado reciclado em matrizes cimentícias	18
2.2	Mecanismos de fixação de metais pesados em matrizes cimentícias.....	20
2.3	Mecanismos de lixiviação dos poluentes em matrizes cimentícias.....	22
2.4	Ensaio de lixiviação normatizados.....	24
2.4.1	Normatização Brasileira	24
2.4.2	Normatização no mundo	25
2.5	Modelos de lixiviação de matrizes cimentícias	32
2.5.1	Modelo de difusão pura	34
2.5.2	Modelo de difusão com esgotamento	36
2.5.3	Modelo com Núcleo não lixiviado retrátil (<i>Shrinking unreacted core</i>)	38
2.5.4	Modelo de frente retrátil (<i>Shrinking front model</i>)	38
2.5.5	Modelo combinado de difusão e reação química	41
2.5.6	Modelo combinado de dissolução e difusão.....	42
2.6	Ferramentas computacionais no auxílio à previsão da lixiviação em matrizes cimentícias.....	44
3.	METODOLOGIA	48
3.1	Dados experimentais	48
3.1.1	Argamassas contaminadas com sais de metais pesados (Mesquita, 2008)	48
3.1.2	Argamassas produzidas com resíduos de construção e demolição (RCD) (SCHAEFER, 2007)	50

3.1.3 Concretos produzidos com agregados graúdos de resíduos de construção e demolição (RCD) (JACOB, 2009).....	51
3.2 Modelos de lixiviação utilizados	53
3.2.1 Modelo de Difusão Pura	53
3.2.2 Modelo de dissolução	54
3.2.3 Modelo de Dissolução/Difusão.....	55
3.3 Ferramenta computacional a ser utilizada	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 Resultados dos Modelos da Difusão Pura, Dissolução e Dissolução/Difusão - Dados de Mesquita (2008).....	57
4.2 Resultados dos Modelos da Difusão Pura, Dissolução e combinado de Dissolução e Difusão - Dados de Schaefer(2007).83	
4.3 Resultados dos Modelos da Difusão Pura, Dissolução e combinado de Dissolução e Difusão - Dados de Jacob(2009) - Concretos produzidos com agregados graúdos reciclados	107
4.4 Importância da dissolução durante o Ensaio de Tanque.....	120
4.5 Análise mutivariável de C_0 e D_e	122
4.6 Análise de D_e considerando valores de C_0 variáveis com o tempo	132
4.7 Proposições de alteração no protocolo de ensaio de tanque .	134
5 CONCLUSÕES	136
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Solidificação e estabilização de metais pesados por hidratos de cimento Portland (adaptada de CONNER, 1990 <i>apud</i> PARK, 2000).	22
Figura 2: Figura esquemática dos mecanismos de lixiviação.....	23
Figura 3: Equipamento utilizado no ensaio de lixiviação	25
Figura 4: Ensaio de tanque (SCHAEFER, 2007)	28
Figura 5: Método utilizado para fazer a classificação dos mecanismos de lixiviação (NEN 7345/7375)	29
Figura 6: Aparato experimental utilizado no ensaio de lixiviação da ANSI/ANS 16.1 Fonte: SINGH e PANT (2006)	32
Figura 7: Fluxo entrando e saindo de um elemento de volume	33
Figura 8: Fluxo liberado por um meio unidimensional semi-infinito ...	36
Figura 9: Determinação ótima dos parâmetros C_0 e D	37
Figura 10: Determinação ótima dos parâmetros C_0 e D	37
Figura 11: Esquema do modelo <i>Shrinking front model</i>	39
Figura 12: Ilustração de onde os corpos de prova foram imersos no Ensaio de tanque	53
Figura 13: Ilustração de curva ajustada aos dados experimentais	56
Figura 14: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (RCD IS CrVI) (a)Cl; (b)Ca; (c) Cr ...	60
Figura 15: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (RCD IS CrIII) (a)Cl; (b)Ca; (c) Cr ...	62
Figura 16: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (RCD IS Cd) (a)Cl; (b)Ca; (c) Cd	64
Figura 17: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (RCD IS Pb) (a)Cl; (b)Ca; (c) Pb	66
Figura 18: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (RCD IS Zn) (a)Cl; (b)Ca; (c) Zn	68
Figura 19: Valores de pD_e calculados e a classificação de sua mobilidade (NEN7345) (RCD_IS).....	71
Figura 20: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (CZP_IS_CrVI) (a)Cl; (b)Ca; (c) Cr ..	72
Figura 21: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (CZP_IS_Cd) (a)Cl; (b)Ca; (c) Cd	74
Figura 22: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (CZP_IS_CrIII) (a)Cl; (b)Ca; (c) Cr ..	76
Figura 23: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (CZPIS_Pb) (a)Cl; (b)Ca; (c) Pb	78

Figura 24: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (CZP_IS_Zn) (a)Cl; (b)Ca; (c) Zn	80
Figura 25: Valores de pD_e calculados e a classificação de sua mobilidade (NEN7345) (CZP_IS)	82
Figura 26: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (REF_INF_0,15) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Cr; (f) Zn	85
Figura 27: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (SBC_<0,15) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Cr; (f) Zn	87
Figura 28: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_<0,15) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cr; (e) Zn	89
Figura 29: Valores de pD_e < 0,15	90
Figura 30: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (REF_0,15) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cr; (e) Zn	92
Figura 31: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (SBC_0,15) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Zn	94
Figura 32: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_0,15) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Zn	96
Figura 33: Valores de D_e - 0,15	97
Figura 34: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (REF_2,4) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Zn	99
Figura 35: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (SBC_2,4) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Zn	101
Figura 36: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_2,4) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Zn	103
Figura 37: Classificação de mobilidade dos metais – 2,4mm	104
Figura 38: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_BC1) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Zn	108
Figura 39: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_P1) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Cr; (f) Zn	110

Figura 40: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (SBC_B1) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Cr; (f) Zn.....	112
Figura 41: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_P2) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Cr; (f) Zn.....	114
Figura 42: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_P3); (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Zn.....	116
Figura 43: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_P5) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Cr; (f) Zn.....	118
Figura 44: Classificação de mobilidade dos metais (Concretos).....	119
Figura 45: Porcentagem da massa liberada por dissolução na massa total liberada no ensaio de tanque para dados de Schaefer (2007).....	120
Figura 46: Porcentagem da massa liberada por dissolução na massa total liberada no ensaio de tanque para dados de Mesquita (2008).....	121
Figura 47: Porcentagem da massa liberada por dissolução na massa total liberada no ensaio de tanque para dados de Jacob (2009).....	122
Figura 48: Demarcação da atuação da dissolução e da difusa durante o ensaio de tanque.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Contribuição dos resíduos da construção e demolição aos resíduos sólidos urbanos	18
Tabela 2: Fórmulas químicas dos minerais presentes na base de dados CEMDATA07.1 (Fonte: MARTENS <i>et al.</i> , 2010)	45
Tabela 3: Fórmula molecular dos sais empregados.	49
Tabela 4: Nomenclatura das argamassas produzidas (MESQUITA, 2008)	50
Tabela 5: Nomenclatura das amostras com RCD (SCHAEFER, 2007)	51
Tabela 6: Valores de relação a/c dos concretos produzidos	52
Tabela 7: Massas acumuladas de Cl, Ca e Cr no ensaio de tanque da Amostra RCD IS CrVI	57
Tabela 8: Propriedades da amostra RCD IS CrVI	57
Tabela 9: Parâmetros dos modelos – RCD CrVI	58
Tabela 10: Valores dos parâmetros retirados e calculados a partir das curvas criadas pelos modelos	59
Tabela 11: Parâmetros dos modelos – RCD IS CrIII	63
Tabela 12: Parâmetros dos modelos - RCD IS Cd	65
Tabela 13: Parâmetros dos modelos - RCD IS Pb	67
Tabela 14: Parâmetros dos modelos - RCD IS Zn	69
Tabela 15: Valores de D_e calculados (RCD_IS)	70
Tabela 16: Parâmetros dos modelos CZP_IS_CrVI	73
Tabela 17: Parâmetros dos modelos CZP_IS_Cd	75
Tabela 18: Parâmetros dos modelos CZP_IS_CrIII	77
Tabela 19: Parâmetros dos modelos CZP_IS_Pb	79
Tabela 20: Parâmetros dos modelos CZP_IS_Zn	81
Tabela 21: Valores de D_e considerando C_0 como os valores lixiviados nos ensaio de lixiviação (Cd)	105
Tabela 22: Valores de D_e considerando C_0 como os valores lixiviados nos ensaio de lixiviação (Cr)	105
Tabela 23: Valores de D_e considerando C_0 como os valores lixiviados nos ensaio de lixiviação (Zn)	106
Tabela 24: Valores de C_0 e D_e simulados (cloro)	123
Tabela 25: Valores de C_0 e D_e simulados (cálcio)	124
Tabela 26: Valores de C_0 e D_e simulados (cromo)	124
Tabela 27: Valores de C_0 e D_e simulados (cloro)	125
Tabela 28: Valores de C_0 e D_e simulados (cálcio)	125
Tabela 29: Valores de C_0 e D_e simulados (cádmio)	126
Tabela 30: Valores de C_0 e D_e simulados (cloro)	126
Tabela 31: Valores de C_0 e D_e simulados (zinco)	127

Tabela 32: Valores de C_0 e D_e simulados (cálcio).....	127
Tabela 33: Valores de C_0 e D_e simulados (cloro).....	128
Tabela 34: Valores de C_0 e D_e simulados (cálcio).....	128
Tabela 35: Valores de C_0 e D_e simulados (chumbo)	129
Tabela 36: Valores de C_0 e D_e simulados (cloro).....	129
Tabela 37: Valores de C_0 e D_e simulados (cálcio).....	130
Tabela 38: Valores de C_0 e D_e simulados (cromo).....	130
Tabela 39: Valores típicos de tortuosidade e coeficiente de difusão para cinza pesada, cinza volante, e produtos com incorporação de resíduos de usinas de combustão de RSU	131
Tabela 40: Valores simulados de C_0 e D_e – Cromo (C_0 variável)	132
Tabela 41: Valores simulados de C_0 e D_e - Cálcio (C_0 variável)	133
Tabela 42: Valores simulados de C_0 e D_e - Cloro (C_0 variável).....	133

LISTA DE ABREVIACÕES

a/c relação água/cimento
CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente
CCA Arsenato de Cobre Cromatado
DRX Difractometria de Raios-X
EDX Energia Dispersiva de Raios-X
EP Extraction Procedure Toxicity
EPA Environmental Protection Agency
FRX Fluorescência de raios-X
IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas
L/S Líquido/sólido
NBR Norma Brasileira de Referência
NEN Nederlandse Normalisatie-instituut
RCD Resíduos da Construção e Demolição
SPLP Synthetic Precipitation Leaching Procedure
S/E Solidificado/Estabilizado
TCLP Toxicity Characteristic Leaching Procedure
RSU Resíduos Sólidos Urbanos
URM Unidade Recicladora de Materiais
SBC Amostras produzidas com material proveniente da URBEM
URBEM Usina de Reciclagem e Beneficiamento de Entulho e Materiais
C-S-H Silicato Hidratado de Cálcio
CZP Cinza Pesada

RESUMO

Apesar de certos resíduos permitirem sua valorização como material de construção, a avaliação destes produtos quanto à liberação de contaminantes quando em presença de água se faz necessária. Este trabalho teve como objetivo avaliar modelos de lixiviação de poluentes em argamassas e concretos à base de resíduos inorgânicos. Utilizando ferramenta computacional, regressões não lineares foram realizadas para avaliar a cinética de liberação dos elementos Ca, Cl, Cu, Cd, Cr, Zn e Pb de amostras de argamassas e concretos produzidos com resíduos de construção e demolição e amostras produzidas com contaminação prévia por metais pesados (CrIII, CVI, Zn, Cd, Pb). O modelo combinado de dissolução e difusão demonstrou ser o mais adequado para a Cu, Ca, Cl, Cd, Zn e o Pb. O modelo de dissolução mostrou ser adequado ao Cálcio. O modelo de difusão pura demonstrou superestimar os valores de liberação de todos os metais estudados. O fenômeno da dissolução demonstrou influenciar o ensaio de tanque (NEN7375), devendo ser considerado no cálculo da mobilidade dos metais nas matrizes cimentícias. Ainda verificou-se a influência da dimensão do agregado na lixiviação dos elementos das matrizes cimentícias.

Palavras-chave: modelos de lixiviação; matrizes cimentícias; metais pesados.

ABSTRACT

Although certain residues permit its reuse as building material, the evaluation of such products concerning the release of contaminants when in the presence of water is necessary. This study aimed to evaluate leaching models for contaminants in mortars and concrete samples produced with inorganic wastes. Using computational tool, nonlinear regressions were performed to evaluate the release kinetics of Ca, Cl, Cu, Cd, Cr, Zn and Pb in mortars and concrete samples produced with construction and demolition waste and samples pre-contaminated with heavy metals (CrIII, CrVI, Zn, Cd Pb). The combined model of dissolution and diffusion proved to be the most suitable for Cu, Ca, Cl, Cd, Zn and Pb. The dissolution model showed to be suitable for Calcium. The simple diffusion model overestimated the release of all metals studied. The phenomenon of dissolution was found to influence the Tank Test (NEN7375) and should be considered in calculating the mobility of metals in cement matrices. In addition, the influence of aggregate size on the leaching of elements from cementitious matrices was studied.

Keywords: leaching models; cementitious matrices; heavy metals.

1. INTRODUÇÃO

A geração de resíduos de todos os tipos sejam estes, industriais, domésticos, da construção civil, agroindustriais ou hospitalares, tem sido um grande problema de ordem ambiental. Assim, a valorização de resíduos pelo homem torna-se uma questão além de ambiental, econômica, já que a disposição final destes é custosa em todos os aspectos.

Se de um lado, algumas propriedades de certos resíduos ou subprodutos permitem a valorização destes como novos materiais para construção civil em substituição parcial ou total da matéria-prima convencional, de outro lado há a necessidade de viabilizar a produção de materiais atóxicos sem riscos de contaminação, sobretudo no aspecto de liberação de poluentes quando na presença de água. Deste modo, avaliar a qualidade ambiental dos novos produtos da construção civil no que tange a liberação de substâncias perigosas por estes é de fundamental importância no contexto do reaproveitamento de resíduos em materiais de construção civil. Portanto, o desafio tecnológico atual, para o setor de materiais de construção, está na avaliação e no estabelecimento de parâmetros de controle da qualidade ambiental dos novos produtos desenvolvidos.

Para um uso sustentável e seguro destes novos materiais é preciso avaliar todo o seu ciclo de vida, assim como levar em consideração onde este material será utilizado, estejam estes em fundações, em fachadas, em pilares, em lajes, entre outros. A principal preocupação é quanto à exposição à água, a qual poderá remobilizar substâncias perigosas já estabilizadas na matriz cimentícia através do fenômeno da lixiviação. Estas substâncias poderiam eventualmente ser carregadas da matriz cimentícia, contaminar o solo e as águas subterrâneas.

Atualmente, existem algumas normas que padronizam essa avaliação ambiental de materiais de construção, tanto em materiais granulares como em materiais monolíticos. No entanto, são todas normas estrangeiras. No Brasil, não são estabelecidos testes, normas ou protocolos que avaliem o potencial de lixiviação de materiais cimentícios que contenham resíduos. As normas da ABNT, NBR 10005 e NBR 10006, referem-se apenas aos protocolos de testes de lixiviação e solubilização, respectivamente, visando à sua classificação como resíduo inerte ou não inerte e a sua periculosidade. As principais fontes de literatura nesta área estão na França, Bélgica e Holanda a qual

possuem diversos autores com publicações neste ramo de pesquisa (SLOOT, 1996; TIRUTA-BARNA *et al.*, 2008, DE WINDT *et al.*, 2007; MARTENS *et al.*, 2010), e nos Estados Unidos (KOSSON *et al.*, 1996; DERMATAS *et al.*, 2004; TOWNSEND *et al.*, 2004).

Um dos principais mecanismos de transporte que regem a lixiviação em materiais cimentícios é a difusão (MALVYIA e CHAUDHARY 2006; KUNDU e GUPTA, 2008), sendo este parâmetro de extrema importância para a análise da liberação de substâncias de matrizes cimentícias a longo prazo. Além da difusão, outros fenômenos como a lavagem superficial, precipitação, e várias reações químicas do metal com a matriz cimentícia, também exercem uma grande influência sobre a liberação de substâncias. Dependendo do tipo de metal, a sua liberação será influenciada por um ou mais mecanismos de lixiviação. Certos metais, são influenciados pelo fenômeno da lavagem superficial ou dissolução, como é o caso do Ca e do Si (DE WINDT *et al.*, 2007; MALVYIA e CHAUDHARY, 2006), já outros são influenciados pela difusão em combinação com solubilidade, como é o caso do Cl, Pb e SO₄ (DE WIDNT *et al.*, 2007).

Os ensaios de difusão atuais, NEN 7345 e ANSI/ANS 16.1, mostram apenas a taxa de liberação de substâncias, no entanto, para que possa haver um melhor entendimento dos complexos mecanismos de lixiviação e uma extrapolação dos resultados para as condições de campo, uma abordagem computacional se torna um recurso indispensável. Para que tal abordagem seja viável, é preciso primeiramente realizar ensaios de difusão, permitindo o ajuste dos resultados dos modelos aos resultados experimentais, e assim estimar a liberação de substâncias de matrizes cimentícias em dadas condições (temperatura e pH do lixiviante, porosidade e permeabilidade do material, coeficiente de difusão efetivo, entre outros).

Existem alguns modelos matemáticos que podem ser utilizados para modelar os mecanismos de lixiviação, assim como ferramentas computacionais que usam estes modelos para prever a liberação de metais pesados de matrizes cimentícias.

Neste trabalho, serão chamados metais pesados, elementos comumente utilizados na indústria e geralmente tóxicos aos animais e aos processos aeróbicos e anaeróbicos, os quais são citados em normas regulatórias brasileiras e estrangeiras, tais como NBR 10004, EPA, NEN 7345, as quais estipulam limites para a lixiviação destes de materiais granulares ou materiais monolíticos para o ambiente.

Este estudo focou na lixiviação de matrizes cimentícias produzidas com agregados reciclados de resíduos de construção e demolição (RCD) e matrizes produzidas com RCD, saís de metais pesados e cinza pesada.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Avaliar modelos fenomenológicos de lixiviação para os elementos Ca, Cl, Cu, Cd, Cr, Zn e Pb em matrizes cimentícias à base de resíduos inorgânicos.

1.1.2 Específicos

- Ajustar dados experimentais a modelos de lixiviação de elementos químicos de argamassas e concretos utilizando ferramenta computacional
- Classificar a mobilidade dos elementos nas diferentes matrizes cimentícias
- Avaliar a influência da dimensão do agregado na lixiviação de concretos e argamassas
- Avaliar a influência do fenômeno de dissolução no ensaio de tanque

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Problemática dos resíduos de construção e demolição (RCD) e seu reuso como agregado reciclado em matrizes cimentícias

Um dos principais geradores de resíduos é a própria indústria da construção civil. Os resíduos de construção e demolição (RCD) representam um dos maiores componentes dos resíduos sólidos urbanos (RSU), com um percentual que pode variar, por exemplo, desde 42% dos RSU da cidade de Florianópolis, até 70% da cidade de Ribeirão Preto (Tabela 1) (PINTO, 2005; SARDA, 2003; XAVIER, 2001).

Tabela 1: Contribuição dos resíduos da construção e demolição aos resíduos sólidos urbanos

Município	% em relação aos RSU sólidos urbanos
Ribeirão Preto-SP	70
São José dos Campos-SP	67
Piracicaba-SP	67
Campinas-SP	64
Jundiaí-SP	62
São José do Rio Preto-SP	58
Diadema-SP	57
São Paulo=SP	55
Santo André-SP	54
Garulhos-SP	50

Fonte: PINTO, 2005

O índice de reciclagem no mundo é muito variável, inclusive dentro da própria Europa. Enquanto a Alemanha, Dinamarca, Irlanda, Holanda e o Reino Unido ultrapassaram a marca de 70% de resíduos reciclados, Espanha, Polônia e Grécia ainda atingem níveis abaixo dos 20% (BIO Intelligence Service, 2011). No entanto, a maior parte dos resíduos reciclados no mundo ainda tem quase todo o seu uso em

pavimentação, tendo ainda sido usados para concretos não estruturais e em taludes.

No ano de 2003, já existiam no Brasil, em torno de 12 instalações de reciclagem de RCD classe A maioria públicas e algumas privadas com escala de produção pequena (menor que 100 toneladas de RCD processado/dia) (ANGULO *et al.*, 2003). Atualmente o índice de reciclagem no Brasil está por volta de apenas 5% do total produzido (Revista Geração Sustentável, 2011).

Deste modo, com a implantação das usinas de beneficiamento, o propósito da reciclagem no Brasil está se tornando cada vez mais viável. Contudo, é necessário assegurar a segurança ambiental deste reuso.

Os resíduos de construção e demolição (RCD) brasileiros são compostos por aproximadamente 90% (em massa) de materiais inorgânicos não metálicos. (ANGULO e JOHN, 2006). Estes são silicatos, aluminatos e carbonatos, em sua maioria, advindos das rochas naturais, cimento e cerâmica. Os autores afirmam que estes não representam grandes riscos ambientais em razão das suas características químicas e minerais as quais são semelhantes aos agregados naturais e solos, e por este motivo, muitas vezes os RCD se enquadram em resíduos inertes em estudos nacionais e internacionais.

No entanto, Schaefer *et al.*(2007) avaliaram os metais pesados e poluentes presentes nos RCD brasileiros em três fases : nas pilhas das centrais de beneficiamento e reciclagem (URM de Campinas-SP e URBEM de São Bernardo do Campo); em laboratório quando fracionados nas dimensões (mm): 2,40; 1,20; 0,60; 0,30; 0,15; 0,075 e inferior a 0,075 e submetidos aos ensaios de lixiviação(NBR 10005) e solubilização (NBR10006) e, por fim nas argamassas produzidas com estes agregados. Em todas estas etapas foram identificados metais pesados (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Ti e Zn). Os agregados reciclados estudados, provenientes das referidas usinas de beneficiamento foram classificados como resíduos perigosos pela norma brasileira NBR 10004.

Lima *et al.*(2008) identificaram teores significantes de arsênio(As), cromo(Cr) e chumbo(Pb) nos RCD provenientes de um aterro de RCD no estado da Bahia.

Townsend *et al.*(2004) afirmam que os agregados reciclados de RCD podem ser contaminados por metais pesados de três maneiras principais: (1) a contaminação pode vir do próprio solo por onde esses agregados passaram. O solo no local da construção ou demolição pode

ter sido anteriormente ocupado por residências, comércio ou indústrias e contaminado com metais pesados; (2) de pequenos pedaços de materiais de construção perigosos. Por exemplo, madeira tratada com CCA (arsenato de cobre cromatado) pode contribuir para o aumento das concentrações de arsênio nos produtos provenientes da reciclagem de RCD; (3) e/ou da lixiviação de materiais perigosos misturados com os resíduos.

Roussat *et al.* (2007) analisaram metais pesados, cloro e sulfatos em resíduos de demolição através de um teste de coluna (*TS14405 Percolation Column Test*) e alguns componentes como As, Cr, Cd e sulfatos estavam acima do estipulado pelo regulamento europeu.

Delay *et al.* (2006) avaliaram resíduos de demolição através do teste de coluna. Os resultados mostraram que o teste de coluna se verificou como uma ferramenta confiável para avaliar a liberação de componentes inorgânicos em condições semelhantes às encontradas no meio ambiente.

Sani *et al.* (2005) analisaram a lixiviação de concretos produzidos com agregados reciclados de RCD. Os resultados indicaram que a presença dos agregados reciclados aumentou a porosidade total, diminuiu a resistência, aumentou a lixiviação de íons não reativos como o Na^+ , o K^+ e o Cl^- , e diminuiu a lixiviação do cálcio, através do refinamento dos poros e incorporação da portlandita- $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Mesquita (2008) analisou a fixação dos metais pesados Cd, Cr III, Cr VI, Pb e Zn, em argamassas constituídas de cinza pesada oriunda de termelétricas e RCD a partir de ensaio de tanque regulamentado pela norma holandesa NEN 7345. O estudo concluiu que a cinza pesada e o RCD foram eficientes na retenção do Cr VI nas amostras contaminadas com este metal em comparação com a referência e o RCD foi eficiente na retenção do Cd.

Como se pode notar, além dos agregados reciclados serem um resíduo com grande produção, há indícios de que estes nem sempre são inertes, e que necessitam de atenção quanto ao seu uso.

2.2 Mecanismos de fixação de metais pesados em matrizes cimentícias

Para entender a cinética de liberação de um metal por lixiviação, também é preciso entender como esses metais podem ser

fixados dentro da matriz cimentícia e os processos de hidratação do cimento.

Os metais podem se precipitar na forma de hidróxidos, o que predominantemente acontece com o Cd, Ni e Zn, ou serem absorvidos no gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) na forma de hidratos, o que acontece predominantemente com o Cu e o Pb. Os metais ainda podem se precipitar na forma de sulfatos e carbonatos (HILLIER *et al.*, 1999; GINEYS *et al.*, 2010). Gineys *et al.* (2010) concluíram que o Cu e o Pb quando incorporados no C-S-H são mobilizados em menor velocidade durante a lixiviação.

A precipitação dos hidróxidos ocorre quando o pH de uma solução com íons de metais dissolvidos chega até um nível ótimo para um metal específico, isto, é, o pH ótimo é diferente para cada metal e para cada estado de valência. A precipitação dos carbonatos pode ser mais fácil do que a dos hidróxidos quando os carbonatos de metais são menos solúveis do que os hidróxidos correspondentes (CHEN *et al.*, 2009).

Há vários compostos já identificados, tais como o Cu(OH)_2 , Zn(OH)_2 , Pb(OH)_2 , além desses, outros compostos já foram identificadas por DRX, tais como $\text{Ca}_2\text{Cr(OH)}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{(OH)}_4 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaZn}_2\text{(OH)}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CHEN *et al.*, 2009).

Na maioria dos sistemas de solidificação/estabilização, o mecanismo de fixação dominante é a precipitação química de elementos com baixa solubilidade. Pela nucleação e agregação do metal pesado ocorrer muito rapidamente, sem tempo suficiente para passar por uma orientação e alinhamento, elas tendem a ser estruturas amorfas e fracamente ordenadas, logo estas estruturas tendem a não ser estáveis na matriz cimentícia (CRANNEL *et al.*, 2000).

De acordo com a sua natureza de imobilização na pasta de cimento a cinética de lixiviação será bem diferente. Além disso, a lixiviação de metais tóxicos é diretamente proporcional ao grau de hidratação das amostras e também se relaciona à menor porosidade que os materiais à base de cimento atingem ao longo do tempo (HILLIER *et al.*, 1999).

Park (2000) apresenta um esquema que mostra mecanismos de solidificação/estabilização de metais pesados com o uso de cimento Portland (Figura 1). O Pb pode ser incorporado na superfície dos hidratos, e o Cr pode ser incorporado no C-S-H. O Cd precipitou e foi incorporado para formar portlandita, Ca(OH)_2 , resultando na substituição por Ca e criando um composto duplo CdCa(OH)_4 .

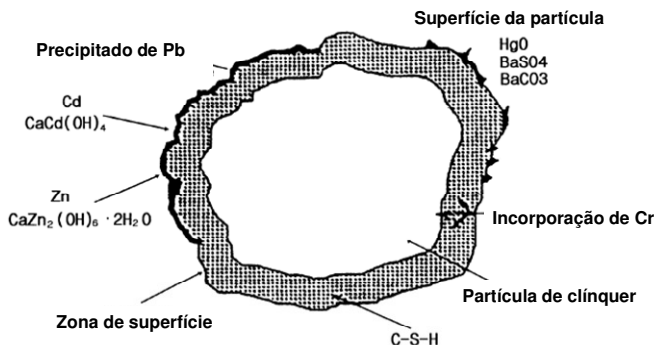


Figura 1: Solidificação e estabilização de metais pesados por hidratos de cimento Portland (adaptada de CONNER, 1990 *apud* PARK, 2000).

Hashem *et al.* (2011) avaliaram a estabilização do Cu(II) pela matriz hidratada de C₃S. Em seus estudos, chegaram a uma grande imobilização do Cu(II), atribuindo este fato a algumas possibilidades: precipitação do Cu(II) como Cu(OH)₂ insolúvel ou co-precipitado com íons de Ca(II) como hidróxidos duplos, adsorção de íons de Cu(II) na estrutura do poro de CSH e substituição dos íons Ca(II) pelos íons Cu(II) no C-S-H.

Habib *et al.* (2011) estudaram a retenção dos metais Hg²⁺, Cd²⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ em materiais cimentícios submetidos à lixiviação com uma solução tampão (pH 4,7) e com água deionizada. As amostras lixiviadas com água deionizada apresentaram as maiores retenções (~99%) enquanto nas amostras onde foi utilizado o ácido acético, a retenção foi de apenas 20 a 45%. Os autores atribuem a menor retenção à substituição dos íons Ca²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ pelo Na⁺. Outra possibilidade seria a substituição do Ca²⁺ na rede de C-S-H. Giergiczny e Król(2008) realizaram estudos que corroboram os resultados de Habib *et al.*(2011), obtendo no caso dos metais Pb, Cu, Zn, Cd, Mn adicionados como sais, retenções variando de 99,82% a 99,99%, com exceção do Cr sendo imobilizado de 85,97 a 93,33%.

2.3 Mecanismos de lixiviação dos poluentes em matrizes cimentícias

Os mecanismos de transporte de um dado componente dentro da matriz cimentícia através da solução lixiviante se agrupam em três

principais categorias: dissolução, lavagem superficial e difusão. A Figura 2 traz um esquema ilustrativo destes mecanismos.

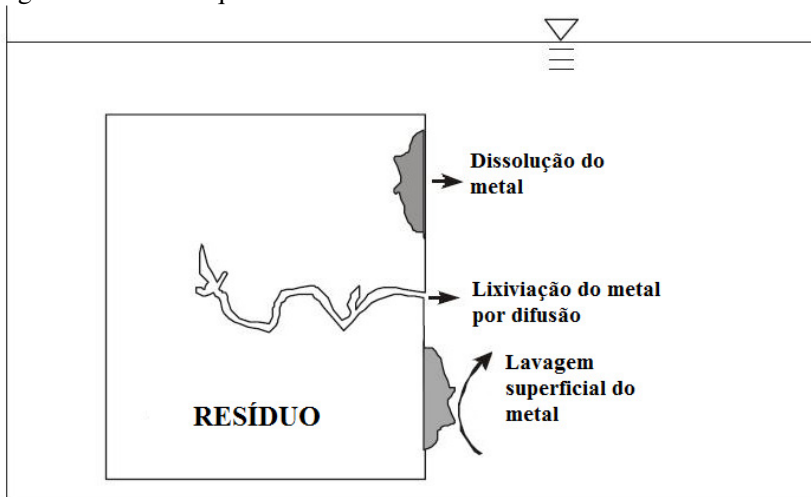


Figura 2: Figura esquemática dos mecanismos de lixiviação
Fonte: Adaptada de GROOT e SLOOT (1992)

1) Dissolução: “dissolução” significa a dissolução de compostos de um material monolítico ou parte dele que se desintegram. Este é o caso particular de elementos como o **Ca** e o **Si** para os quais dissolução implica na desintegração da matriz. Nenhum transporte de compostos é necessário (VAN GERVEN *et al.*, 2002). A solubilidade das espécies se origina na dissolução da superfície da matriz. Este processo é mais rápido do que a difusão dentro dos poros da matriz (IMYIM, 2000).

2) Lavagem superficial (*Surface wash-off*): devido ao processo de acondicionamento ou da fabricação de materiais, sua superfície pode estar coberta por uma camada contendo produtos relativamente solúveis. Em um primeiro contato com a solução lixiviante, a camada superficial pode se dissolver. Segundo Van Gerven *et al.*(2002), “lavagem superficial” implica na dissolução de compostos da superfície de um material monolítico seguido do transporte destes da superfície do monólito para o lixiviante.

3) Difusão: difusão se refere à dissolução de compostos da água do poro seguido do transporte destes para fora da matriz em direção ao lixiviante. Este transporte por difusão é gerado por um gradiente de

concentração entre a solução dos poros e a solução externa (VAN GERVEN *et al.*, 2002).

Uma das maneiras de se identificar os mecanismos de lixiviação de um componente da matriz cimentícia é apresentada pela norma holandesa NEN 7345. Os procedimentos para tal classificação serão apresentados no item relacionado à referida norma.

2.4 Ensaios de lixiviação normatizados

2.4.1 Normatização Brasileira

As normas da ABNT, NBR 10004, 10005 e 10006 do ano de 2004, fazem referência a testes de lixiviação e solubilização, respectivamente, classificando os resíduos em perigosos e não perigosos, e inertes e não inertes.

NBR10004 – Resíduos Sólidos – Classificação: esta norma classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. Esta classificação se dá por meio de limites máximos permitidos de determinadas substâncias nos extratos lixiviados e solubilizados.

NBR10005 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos: este procedimento tem como objetivo classificar os resíduos como classe I – perigosos e classe II – não perigosos. O procedimento consiste em produzir um ataque ácido em amostras granulares ($<9,5\text{mm}$) por um período de agitação de $18\pm 2\text{h}$ (Figura 3). É utilizada solução de, NaOH e ácido acético glacial, com pH de $4,93\pm 0,05$ ou uma solução de ácido acético, com pH de $2,88\pm 0,05$. Para a obtenção do extrato lixiviado após o período de agitação, a amostra deve ser filtrada utilizando membrana de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ de abertura, embebida em HNO_3 1,0 N, com o auxílio de uma bomba de vácuo.



Figura 3: Equipamento utilizado no ensaio de lixiviação (Laboratório ValoRes)

NBR10006 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos: este procedimento tem como objetivo classificar os resíduos como classe II A – não inertes e classe II B - inertes. Em um recipiente coloca-se uma amostra seca e adiciona-se água deionizada, mantendo-se uma relação líquido/sólido igual a 4, agita-se a mistura em baixa velocidade durante 5 min. Terminada a agitação, o recipiente deve ser tampado e mantido em repouso no período de 7 dias, em temperatura até 25 °C. Para a obtenção do extrato solubilizado, após os 7 dias, a amostra deve ser filtrada utilizando membrana de 0,45 µm de abertura, embebida em HNO₃ 1,0 N, com o auxílio de uma bomba de vácuo. Com estes procedimentos é possível determinar a concentração máxima de contaminantes presentes no caso de materiais monolíticos como argamassas e concretos.

2.4.2 Normatização no mundo

Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) (U.S. EPA Method 1311): é desenvolvido para simular a lixiviação que um resíduo sofreria ao ser disposto em um aterro sanitário. É baseado numa situação de 95% de resíduos municipais e 5% de resíduos industriais. O teste é uma extração por agitação utilizando lixivante o qual é função da alcalinidade da fase sólida do resíduo. Diferentemente da NBR10005, é utilizada solução de acetato de sódio com pH de 4,93±0,05 ou uma solução de ácido acético com pH de 2,88±0,05. O procedimento requer

uma redução do tamanho das partículas para menor que 9,5mm. A lixiviabilidade dos compostos voláteis é determinada utilizando-se um extrator zero-headspace. O TCLP foi desenvolvido em 1984 e é o método regulatório para a classificação de resíduos em perigosos ou não perigosos baseados na toxicidade. Se o produto da lixiviação contiver qualquer um dos constituintes com características tóxicas em quantidade igual ou acima das concentrações especificadas na CFR 26 1.24 (1992), o resíduo possui a característica de tóxico e é um resíduo perigoso.

Column Test (NEN 7343): o teste de coluna (*Netherlands Normalization Institute* 1993b) é desenvolvido para simular o comportamento à lixiviação de um resíduo no curto, médio e longo prazo. Isto é feito relacionando a quantidade de liberação de contaminantes, expressa em mg/kg, com a relação líquido/sólido. A relação de escala de tempo é obtida pela altura de coluna e pela taxa de infiltração. O procedimento consiste em passar água desmineralizada (pH=4) através do material moído (95%<4 mm). Sete frações de lixiviação consecutivas são coletadas, variando-se a relação líquido/sólido de 0,1 a 10 L/kg. Mudanças muito lentas na composição mineral não são levadas em consideração pela NEN 7343, e as condições deste teste não podem ser correlacionadas diretamente com as condições de campo, pois muitas variáveis, tais como temperatura, envelhecimento, e o grau e o tempo de contato devem ser considerados (TOWNSEND *et al.*, 2003). Este ensaio pode ser utilizado para avaliar os poluentes em agregados.

Ensaio de disponibilidade (NEN 7371) (*Availability Test - The determination of the availability of inorganic components for leaching*) (Netherlands Normalization Institute, 2004): é um método de extração por agitação desenvolvido na Holanda. Este ensaio é dividido em dois passos básicos, no primeiro se agita $16g \pm 2g$ de amostra seca (m_s) com $50 \times m_s$ de água desmineralizada. Logo após, se impõe através de ácido nítrico o pH 7 à amostra, e a agitação segue por 3 horas. No segundo passo, se impõe também com HNO_3 um pH 4 à amostra e se agita a mistura também por 3 horas. No final, devem-se juntar os lixiviados das duas extrações. Cabe ressaltar que, neste ensaio, a amostra utilizada deve ter granulometria inferior a 125 μm . Após agitação os extratos lixiviados são obtidos através de filtração por membrana com abertura de malha inferior a 0,45 μm . O resultado final é obtido como segue:

$$U_{disp} = \frac{c \times (2V_0 + V_1 + V_2)}{m_0 \times f_1} \quad (1)$$

U_{disp} é a disponibilidade de um componente, em mg/kg de massa seca;

c é a concentração do componente no lixiviado, em $\mu\text{g/l}$;

V_0 é o volume de água desmineralizada adicionada no primeiro passo, em ml;

V_1 é o volume de ácido nítrico adicionado no primeiro passo, em ml;

V_2 é o volume de ácido nítrico adicionado no segundo passo, em ml;

m_0 é a massa de material seco da amostra, em g;

f_1 é um fator adimensional: 1000 $\mu\text{g/mg}$

Ainda segundo esta norma, através da disponibilidade calculada anteriormente, e do conteúdo original do componente na amostra é possível se obter a “disponibilidade relativa”, referente à quantidade do componente presente no sólido, em percentagem (m/m), a qual pode ser calculada pela fórmula:

$$UP_{disp} = \frac{U_{disp}}{S_0} \times 100\% \quad (2)$$

Onde U_{disp} é a disponibilidade do componente na amostra, em mg/kg; S_0 é o conteúdo total do componente na amostra a ser analisada, em mg/kg de material seco.

Este conteúdo deve ser determinado por digestão total, de acordo, com a norma BS EN 13657:1996 *Characterisation of waste – Digestion for subsequent determination of aqua regia soluble portion of elements in waste*; ou pela BS EN 13656:1996 *Characterisation of waste – Microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO_3) and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements in waste*.

Deste modo este ensaio permite aproximar a concentração máxima de metais pesados disponível para lixiviar.

Ensaio de Tanque - NEN 7345(1995) – *Determination of Leaching from Monolithic Construction Materials and Waste Materials by Means of a Diffusion Test*

Este ensaio semidinâmico de lixiviação representa um processo típico de *flow-around*. O processo *flow-around* de lixiviação ocorre quando o material monolítico (argamassas ou concretos, por exemplo) é

menos permeável do que os materiais ao redor tal como quando este se encontra num solo arenoso e o lixiviante tenderá a escoar em volta do resíduo. Um gradiente de concentração aparece do centro do material monolítico para a interface deste com o lixiviante e os contaminantes se difundem através do sistema de poros da matriz que fica saturada com o lixiviante (POON e CHEN, 1999).

Neste ensaio, as amostras são dispostas em tanques (Figura 4) e cobertas completamente por água destilada, deionizada e acidificada (pH 4) com HNO_3 e a relação líquido/sólido, em volume, é de 5. As amostras são mantidas em condições estáticas durante todo o experimento. O ensaio é dividido em oito etapas de renovação do lixiviante: 0,25; 1; 2,25; 4; 9; 16; 36 e 64 dias. A cada etapa o extrato lixiviado deve ser recolhido e filtrado a vácuo em papel filtro de malha 28 μm . O pH e a condutividade elétrica de cada extrato também devem ser medidos.

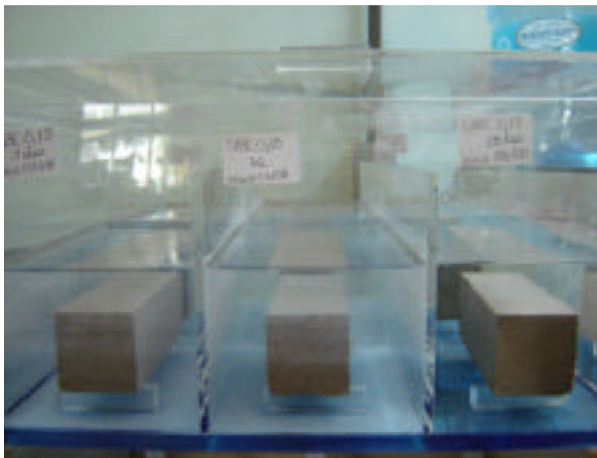


Figura 4: Ensaio de tanque (SCHAEFER, 2007)

Classificação dos mecanismos de lixiviação (NEN 7345)

Com os resultados de concentração do elemento em cada etapa do ensaio se realiza uma regressão linear da curva $\log B_i \times \log \text{tempo}(s)$. B_i é a concentração acumulada em mg/m^2 do elemento até o tempo i do ensaio. Encontra-se o coeficiente angular da reta passante pelos 8 pontos de coleta de amostra. Para uma melhor análise, se divide essas observações em 4 partes: o início (pontos de 1 a 3), o meio (pontos de 3 a 6), o fim (pontos de 5 a 8), e o geral (pontos de 2 a 7); o coeficiente

angular(β) da regressão linear para cada parte é calculada. Pela norma, se o coeficiente angular foi maior que 0,65, o mecanismo de lixiviação é dissolução (DS). Se o coeficiente for menor ou igual a 0,65 e maior que 0,35, o mecanismo de lixiviação é a difusão (DF), e finalmente se for menor que 0,35, o mecanismo é a lavagem superficial(LV) (MALVIYA e CHAUDHARY, 2006) (Figura 5).

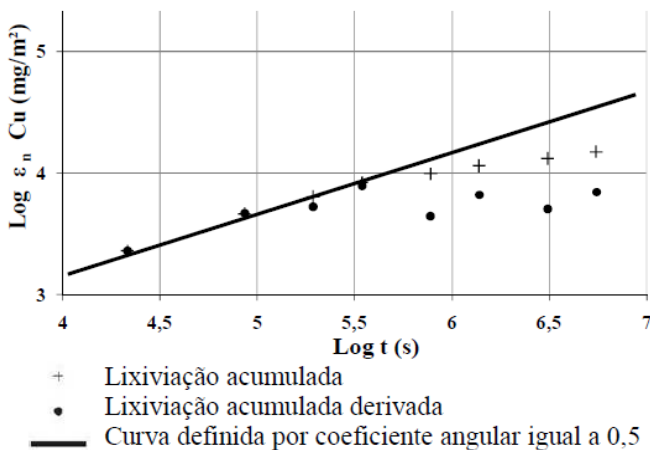


Figura 5: Método utilizado para fazer a classificação dos mecanismos de lixiviação (NEN 7345/7375)

Pela NEN 7345, o coeficiente de difusão (D_e) para o componente de interesse é calculado para cada período de ensaio, para a liberação por período (B_i), assim como na NEN 7375, usando somente aqueles pontos nos quais a inclinação é $0,5 \pm 0,1$, através da equação (GROOT e SLOOT, 1992):

$$D_{ex,i} = \frac{\pi \cdot B_i^2}{4(U_{\max} \cdot d)^2 (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})^2} \quad (3)$$

Onde,

$D_{ex,i}$ é o coeficiente de difusão efetivo do componente x calculado da liberação no período i , em m^2/s ; B_i é a liberação no período i em mg/m^2 , d é a densidade do produto, em kg/m^3 ; U_{\max} é a quantidade máxima

lixiviável em mg/kg obtida através do ensaio de disponibilidade (NEN 7371); t_i é o tempo de contato até o período i em s; e t_{i-1} é o tempo de contato até o período $(i - 1)$ em s.

A imposição pelo protocolo, da condição de inclinação da reta de liberação $\log B_t/\log t$ ser $0,5 \pm 0,1$ advém do ajustamento da Equação 3 às equações de difusão pura, as quais são inteiramente válidas apenas quando os pontos experimentais se enquadram em uma reta de inclinação igual a 0,5.

O coeficiente de difusão efetivo médio do componente pode ser calculado como segue:

$$pD_{ex} = \frac{\sum_{i=1}^n pD_{ex,i}}{n} \quad (4)$$

Este é apenas um modo mais simples de se expressar numericamente o coeficiente de difusão (D_e).

Em 2004, foi lançada uma versão atualizada da NEN 7345, a NEN7375. Uma das diferenças entre a versão antiga e a atualizada é a utilização de água desmineralizada no lugar de água acidificada, pela NEN 7375. Uma das vantagens de se utilizar água com pH neutro é que, no caso de materiais com capacidade tampão baixa, se supera as grandes diferenças encontradas no início da lixiviação quando se usa pH 4. Estudos considerando este novo modelo concluíram que a diferença nos resultados da lixiviação é observada apenas em materiais com uma capacidade tampão muito baixa, como escória vitrificada, algumas escórias industriais e produtos sinterizados.

Tortuosidade e Fator de Retenção

A norma NEN 7375 traz o cálculo da tortuosidade, a qual é uma medida de retenção física e indica o comprimento do caminho que um íon em difusão deve percorrer na matriz porosa. É uma propriedade do material e, portanto não é dependente dos íons. Para o cálculo da tortuosidade, deve ser escolhido um componente que não apresente interação química com a matriz. Na maioria dos casos, o **Na** é a melhor escolha. A tortuosidade de um material monolítico pode ser calculada como segue:

$$T = \frac{D_{Na}}{D_{e,Na}} \quad (5)$$

Onde,

T é a tortuosidade do material;

D_{Na} é o coeficiente de difusão do sódio na água ($10^{-8,88}$) em m^2/s ;

$D_{e,Na}$ é o coeficiente de difusão efetivo do sódio no material monolítico em m^2/s .

Outro parâmetro medido pela norma é o fator de retenção, que é um indicador da retenção química de um elemento em um material monolítico. Para um elemento o qual não apresenta interação com a matriz do material, este é igual a 1. O fator de retenção (R) de um dado componente pode ser calculado por:

$$R = \frac{D}{D_e \times T} \quad (6)$$

Onde

R é o fator de retenção; D é o coeficiente de difusão do elemento em água em m^2/s ; D_e é o coeficiente de difusão efetivo do elemento no material em m^2/s ; T é a tortuosidade do material.

ANSI/ANS 16.1 (American Nuclear Society) - *Measurements of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes*

Este ensaio também é semidinâmico como a NEN 7345. Os resíduos solidificados/estabilizados são lixiviados em um tanque sem agitação utilizando água destilada numa relação líquido/sólido de 10:1 em massa. Os extratos lixiviados são recolhidos após intervalos de tempo fixos de 2, 7, 24, 48, 72, 96, 120, 168, 336, 456 e 672 h (28 dias), assim 11 renovações de lixiviante são realizadas (KUNDU e GUPTA, 2008).

Este ensaio de lixiviação é usado na avaliação de matrizes solidificadas contendo resíduos visando à avaliação do comportamento ao longo do tempo. A Figura 3 traz a sua representação esquemática.

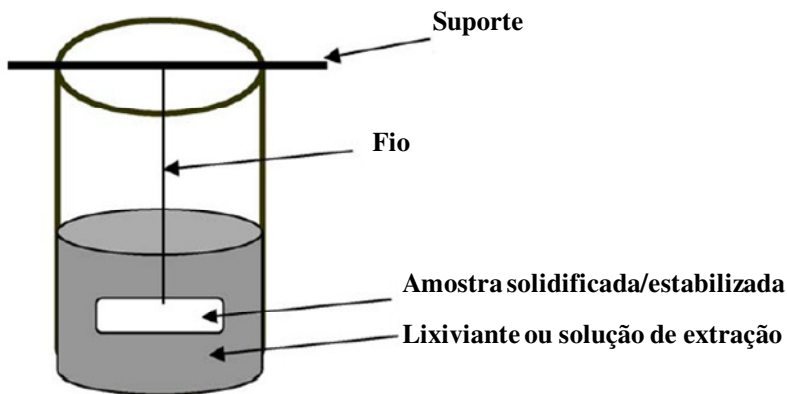


Figura 6: Aparato experimental utilizado no ensaio de lixiviação da ANSI/ANS 16.1 Fonte: SINGH e PANT (2006)

2.5 Modelos de lixiviação de matrizes cimentícias

O modelo matemático de um ensaio de lixiviação serve para relacionar os fatores que influenciam o processo de lixiviação e os valores finais de liberação. Além disso, este pode determinar parâmetros importantes como a difusividade efetiva (D_e), caracterizando o processo de lixiviação. É preciso ressaltar que as equações nunca poderão descrever por completo o comportamento à lixiviação do material no campo, uma vez que o modelo estará sempre sujeito a condições de contorno pré-estabelecidas.

A difusão

Segundo Crank (1956), “a difusão é o processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte do sistema para outra, como resultado de movimentações moleculares randômicas”. Como exemplo do processo de difusão, pode-se fazer o seguinte experimento: em um dos lados de um tanque com água desmineralizada coloca-se sal, após algum tempo, se perceberá que a água do outro lado do tanque estará salgada, isto é, o sal terá se difundido na água. A difusão através de uma fase sólida é também, em geral, controlada pelo processo de transferência de massa. Esta condição prevalece quando resíduos estão em sua forma monolítica ou quando materiais granulares são

compactados até uma baixa permeabilidade ou cobertos por barreira impermeável (KOSSON *et al.*, 1996).

A teoria matemática da difusão em substâncias isotrópicas é baseada na hipótese de que a taxa de transferência da substância difundida através de unidade de área de seção é proporcional ao gradiente de concentração medido normalmente à seção (Crank, 1956), deste modo,

$$J = -D \partial C / \partial x \quad (7)$$

Onde J é a taxa de transferência por unidade de área da seção, C é a concentração do componente em difusão, x é a coordenada espacial normal à seção (C e F são expressos na mesma unidade de quantidade, por exemplo, gramas ou moléculas grama) e D é chamado de coeficiente de difusão ($L^2.T^{-1}$).

Seja um elemento de volume onde os íons penetram pela face esquerda e saem pela face direita sob a influência de um gradiente de concentração J_x (Figura 7).

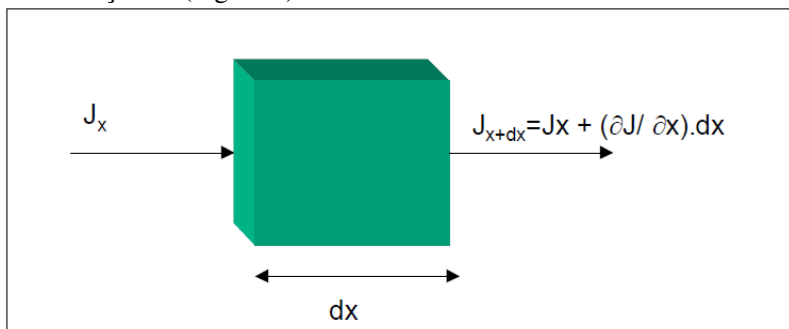


Figura 7: Fluxo entrando e saindo de um elemento de volume (MOUDILOU, 2000)

A aplicação da conservação da massa estabelece que o aumento do

elemento em difusão em função do tempo $\frac{\partial C}{\partial t}$ dentro de um elemento de comprimento dx , é igual a diferença entre o fluxo que entra e o que sai, assim:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} \cdot dx = J_x - J_{x+dx} = -\frac{\partial J}{\partial x} \cdot dx \quad (8)$$

Substituindo a expressão do fluxo pela primeira lei de Fick, tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9)$$

As equações (7) e (9) são geralmente chamadas de 1º e 2ª leis de Fick (1855).

A equação diferencial 9 é da segunda ordem e para ser resolvida precisamos de duas condições: a condição inicial e a condição de contorno.

Para a aplicação da segunda lei de Fick a problemas da Física (definição das condições iniciais e de contorno) diferentes modelos matemáticos de resolução da equação da difusão são propostos. Estes modelos de difusão podem ser divididos em duas categorias principais: os que levam e os que não levam em conta as reações químicas.

2.5.1 Modelo de difusão pura

O modelo de difusão pura é baseado na resolução das equações de Fick utilizando as condições iniciais e as condições de contorno seguintes (CRANK, 1975):

- $C(x)_{t=0} = \text{constante} = C_0$ inicialmente, a espécie está presente sob a forma dissolvida, e homogênea dentro de todo o material;
 - $C(t)_{x=0}$ a concentração é nula na superfície do sólido (condição satisfeita se existe a renovação da solução lixiviante).
- Além disso, considerando que a matriz porosa é um meio semi-infinito, se junta a estas condições:
- $C(t)_{x=\infty} = C_0$, a concentração no centro do material permanece a mesma e igual a C_0 ao longo do tempo.

Crank (1975) resolveu o problema da difusão pura unidimensional, em meio semi-infinito, como segue:

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (10)$$

$C = C(x, t)$: concentração em função do lugar e tempo;

C_1 = concentração constante em $x=0$ (superfície);

C_0 = concentração inicial no $t=0$ na amostra (distribuído uniformemente);

D = coeficiente de difusão;

t = tempo;

x = distância até a superfície (valores positivos), e

erf = função de erro padrão, definida por

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du \quad (11)$$

Então o fluxo instantâneo $J_i(t)$ por unidade de área é dado por

$$J(t) = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (12)$$

Tomando-se o logaritmo,

$$\log J = \log \left[C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \right] - 0,5 \log t \quad (13)$$

e a massa total liberada é dada por

$$m(t) = 2C_0 \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \quad (14)$$

C_0 , concentração inicial disponível para lixiviar por difusão [M/L^3]; D , coeficiente de difusão [L^2/T]. Com a utilização de ensaios de lixiviação, pode-se determinar C_0 , e em seguida obter o valor de D .

Na Figura 8, é possível visualizar a representação do logaritmo do fluxo liberado em função do logaritmo do tempo por um meio unidimensional semi-infinito e o ajuste dos dados experimentais reta definida pela Equação 13.

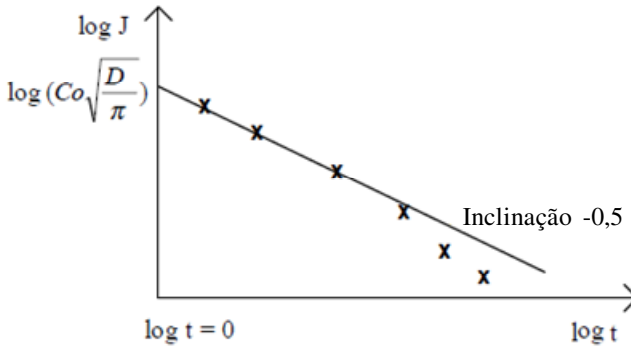


Figura 8: Fluxo liberado por um meio unidimensional semi-infinito

Fonte: CRANK (1975)

2.5.2 Modelo de difusão com esgotamento

Barna *et al.* (1997) propôs um método baseado na identificação simultânea dos dois parâmetros do modelo de difusão, C_0 e D_a , através de apenas um ensaio de tanque. Deste modo, para um sólido de dimensões finitas, é possível identificar simultaneamente os parâmetros C_0 e D_a do modelo de difusão, se o tempo de lixiviação for suficiente para alcançar o esgotamento do componente no centro do sólido. Isto é, neste modelo há o esgotamento do componente e as dimensões do sólido são consideradas finitas.

Barna *et al.* (1997) tentaram confirmar o comportamento de difusão de diferentes elementos comparando os resultados experimentais com os simulados. Os valores simulados de C_0 e D_a foram obtidos através do método Rosenbrock (1960). Na Figura 9, os valores do desvio padrão z :

$$z = \sum_{i=1}^n \left(C_{\text{exp}} - C_{\text{sim}} \right)^2 \quad (15)$$

onde C_{exp} é o C_0 experimental e o C_{sim} é o C_0 simulado pelo modelo, estão representados, de acordo com a variação de C_0 e D_a .

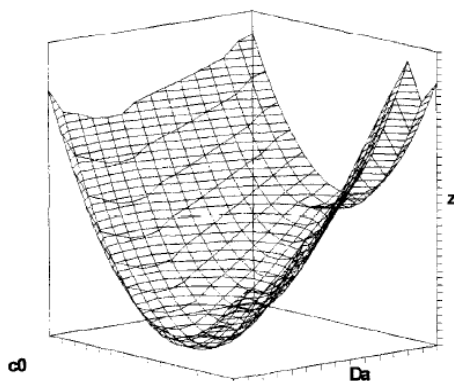


Figura 9: Determinação ótica dos parâmetros C_0 e D

Fonte: Barna *et al.* (1997)

O exemplo, mostrado nas Figuras 9 e 10, ilustra o caso da lixiviação do sódio. Um valor mínimo é encontrado para $C_0=45,6 \text{ kg/m}^3$ e $D = 3.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (Figura 10).

As projeções das curvas no plano C_0 - D_a mostram este mínimo, situado entre $D = 2.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ e $D = 4.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, e respectivamente entre 41 e 49 kg/m^3 para C_0 .

A sensibilidade aplicada ao modelo dá uma precisão da ordem de 10% na estimativa de C_0 .

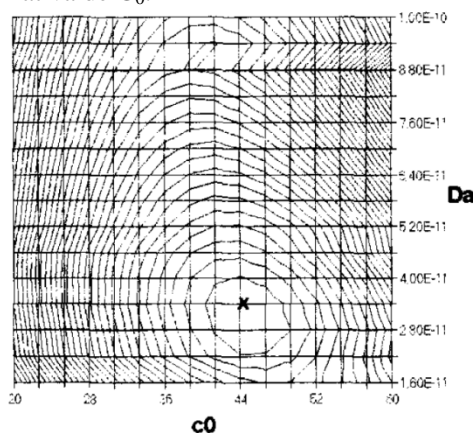


Figura 10: Determinação ótica dos parâmetros C_0 e D

Fonte: BARNA *et al.* (1997)

2.5.3 Modelo com Núcleo não lixiviado retrátil (*Shrinking unreacted core*)

Foi desenvolvido um modelo de degradação da matriz cimentícia sob o efeito da lixiviação em água pura, baseado na difusão de íons na água intersticial (MOUDILOU, 2000 *apud* ADENOT, 1992). Ao mesmo tempo, foi modelada a evolução mineralógica da frente de degradação em várias zonas mineralógicas as quais foram criadas pela lixiviação, a partir do código de cálculo DIFFUZON(1992), desenvolvido para este fato. Este modelo permite conhecer a espessura da zona degradada em função do tempo, sendo esta definida pela frente de solubilização da portlandita a qual é o hidrato de cimento mais solúvel. A quantidade lixiviada de cálcio fica em função da raiz quadrada do tempo.

No entanto, no caso da lixiviação em meio ácido, é necessário levar em conta o pH da solução de lixiviação, uma vez que a dissolução dos componentes dos hidratos pode ficar aumentada ou precipitar na forma de hidróxidos.

A expressão da massa total lixiviada é expressa da seguinte maneira:

$$M_i(t) = \sqrt{\frac{2D_{a,i} \cdot C_{0,i}^2 \cdot s^2 \cdot f_{m0,i}^2 \cdot C_H}{\beta}} \sqrt{t} \quad (16)$$

onde,

β : Capacidade de neutralização ácida do material

S: área do material pela qual o elemento se difunde

$F_{m0,i}$: Fração móvel do elemento i

C_H : Concentração ácida do lixiviante

2.5.4 Modelo de frente retrátil (*Shrinking front model*)

Um modelo parecido ao *Shrink unreacted core* foi desenvolvido. Este modelo descreve a liberação de cálcio, sem levar em consideração outros elementos.

As hipóteses do modelo são (BARNA *et al*, 1997 *apud* CRANK, 1988):

- (1) No tempo $t=0$, o soluto apresenta uma concentração uniforme igual a S_0 (kg/m^3);
- (2) A solução está saturada pelo soluto com a concentração C_{sat} . Contanto que a fase aquosa nos poros da matriz esteja em equilíbrio com a fase sólida ainda contendo o soluto, a concentração é igual à concentração de saturação C_{sat} .
A solubilização é assumida como instantânea.
- (3) A transferência de massa na matriz porosa acontece por difusão, caracterizada pelo coeficiente de difusão D .
- (4) A transferência de massa na interface líquido-sólido acontece sem resistência, a concentração do soluto na interface líquido-sólido é zero.

Aparece uma frente retrátil, cuja mobilidade é governada pelo balanço de massa $x=X(t)$. Entre esta frente e a interface líquida, o transporte de contaminantes acontece por difusão. No outro lado da frente, em direção ao centro, não há transferência de massa. Os parâmetros do modelo são C_{sat} , S_0 e D . Na Figura 11 se encontra um esquema deste modelo.

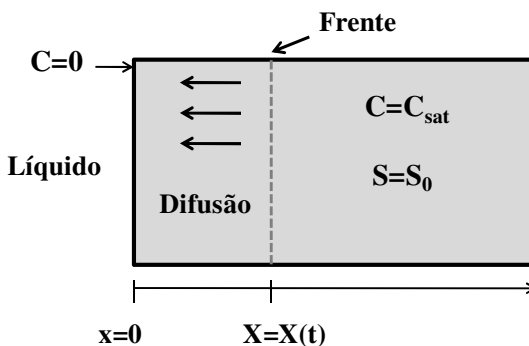


Figura 11: Esquema do modelo *Shrinking front model*

Fonte: adaptada de BARNA *et al*. (1997)

A taxa, na qual a frente de solubilização diminui dentro do sólido, identificada por sua posição $X(t)$, é proporcional à raiz quadrada do tempo:

$$X(t) = K(t)^{1/2} \quad (17)$$

A solução analítica da equação de difusão, nas condições de aplicação do modelo é:

$$C(x, t) = A \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{onde } A \text{ é constante (18)}$$

Para $x=X$, na frente retrátil:

$$\frac{S_0 K}{2D\sqrt{t}} = \frac{A}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{K^2}{4D}} \quad (19)$$

A solução é expressa de acordo com duas constantes, A e K , as quais satisfazem as duas equações seguintes:

$$C_{sat} = \frac{\sqrt{\pi} S_0 K}{2\sqrt{D}} e^{\left(\frac{K}{2\sqrt{D}}\right)^2} \operatorname{erf}\left(\frac{K}{2\sqrt{D}}\right) \quad (20)$$

$$A = \frac{\sqrt{\pi} S_0 K}{2\sqrt{D}} e^{\left(\frac{K}{2\sqrt{D}}\right)^2} \quad (21)$$

O fluxo de soluto liberado na interface líquido/sólido é, portanto:

$$J(t) = A \cdot \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (22)$$

Para um mesmo ensaio, a comparação entre a solução do modelo de difusão (parâmetros C_0 e Da), e o modelo de frente retrátil (parâmetros C_{sat} , S_0 e D) mostram que:

$$C_0 = A \cdot \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{Da}} = \frac{KS_0}{2} \sqrt{\frac{\pi}{Da}} \cdot e^{\left(\frac{K^2}{4D}\right)} \quad (23)$$

$$Da = \left(\frac{C_{sat}}{C_0 \operatorname{erf} \frac{K}{2\sqrt{D}}} \right)^2 \cdot D \quad (24)$$

Do ponto de vista dos resultados experimentais, não se pode diferenciar este modelo do modelo de difusão pura, se o sólido continuar sendo considerado semi-infinito, a massa liberada é proporcional à raiz quadrada do tempo. A diferença é que neste modelo se pode calcular a evolução do pH da água do poro e na interface líquido-sólido.

A massa total (M) liberada é dada por:

$$M(t) = 2A \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (25)$$

Para os elementos cuja solubilidade é sensível ao contexto químico, a liberação depende dos fenômenos físico-químicos dentro da matriz. Um modelo difusional com reação química deve ser considerado.

2.5.5 Modelo combinado de difusão e reação química

Segundo IMYIM (2000), o modelo se baseia no princípio de conservação da massa. Para o caso onde um elemento é inicialmente presente sob duas formas, imóvel(S) e móvel (C), um termo de produção/desaparecimento é adicionado à equação de difusão (2ª lei de Fick):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (26)$$

Taxa de acumulação = transporte por difusão – termo de redução/desaparecimento, onde:

C= concentração de um elemento móvel (massa/comprimento³);

S=concentração de um elemento imóvel (massa/comprimento³);

D=coeficiente de difusão efetivo (comprimento²/tempo).

Com relação à cinética de reação dois casos são possíveis:

Reação química instantânea

Se a reação é rápida com relação à difusão, o equilíbrio local é considerado. É o caso da adsorção. O equilíbrio é representado pela

isoterma de adsorção linear $K_d = \frac{S}{C_e}$ o termo de produção/desaparecimento $\frac{\partial S}{\partial t}$ se escreve $K_d \frac{\partial C}{\partial t}$.

Reação química lenta

Se a reação química é lenta, então as cinéticas de produção/desaparecimento das formas móveis devem ser levadas em conta. Uma equação cinética costuma ser utilizada:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k(C - C_{sat}) \quad (27)$$

onde C_{sat} concentração no equilíbrio termodinâmico

k constante cinética (tempo^{-1})

A resolução do modelo necessita do conhecimento das concentrações ao equilíbrio de precipitação/dissolução, C_{sat} . Estas concentrações podem ser determinadas por duas maneiras. A primeira baseia-se na modelagem simples do equilíbrio local e da neutralidade elétrica da solução dos poros. E a segunda é baseada na utilização de curvas experimentais da solubilidade obtida a partir de ensaio com diferentes valores de pH.

2.5.6 Modelo combinado de dissolução e difusão

Neste modelo se considera que inicialmente a lixiviação é controlada pela dissolução do componente, deste modo, apresentando

uma alta taxa de liberação. Em seguida, esta taxa passa a diminuir, é quando a difusão passa a ser o mecanismo predominante.

Suzuki e Ono (2008), em seu estudo consideraram as taxas iniciais de lixiviação como reações de primeira ordem, demonstrando um processo de lavagem superficial.

Assim, a taxa de dissolução pode ser dada por uma equação de primeira ordem quando a lixiviação do contaminante no resíduo S/E e na solução for controlada pela dissolução. A taxa de dissolução é proporcional à quantidade de contaminante no resíduo, como segue:

$$\frac{dQ}{dt} = -kQ \quad (28)$$

Nesta equação o Q representa a quantidade de contaminante solúvel(mg/g) e k é uma taxa constante (s^{-1}).

Resolvendo a equação diferencial (28), sendo $Q>0$,

$$\begin{aligned} \frac{Q'}{Q} &= -k \leftrightarrow \int \frac{Q'}{Q} dt = \int -k dt \leftrightarrow \ln Q = -kt + C \\ \leftrightarrow Q &= e^{-kt} e^C \leftrightarrow Q = e^{-kt} C_1 \end{aligned}$$

Esta solução $Q(t)$ vem afetada duma constante arbitrária C_1 , representando assim uma família de funções (soluções), ou seja,

$Q = e^{-kt} C_1$ é a solução geral da equação diferencial.

Se $Q(0)=Q_0$, tem-se $Q(0)=e^{-0k} C_1$, $Q_0=C_1$, logo $Q(t)=Q_0 e^{-kt}$

Considerando que a massa de contaminante diminui com o tempo, a quantidade acumulada de contaminante lixiviado(M) é obtida como segue:

$$M = Q_0 \{1 - \exp(-kt)\} \quad (29)$$

onde Q_0 é a quantidade inicial de contaminante solúvel na amostra no tempo $t=0$ (mg/kg).

Depois da lavagem superficial, o processo de difusão controla as taxas de liberação do contaminante. Deste modo, os autores combinaram as duas equações:

$$M = Q_0 \{1 - \exp(-kt)\} + 2SC_0 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (30)$$

na qual Q_0 é a quantidade inicial de contaminante solúvel, C_0 é a concentração do contaminante (mg/m³), t é o tempo (s), D é o coeficiente de difusão(m²/s), S é a área superficial da amostra (m²/kg).

2.6 Ferramentas computacionais no auxílio à previsão da lixiviação em matrizes cimentícias

Os modelos computacionais mais desenvolvidos pela literatura são modelos que assumem liberação unidimensional, tendo a minoria aplicado modelos tridimensionais (DE WINDT *et al.*, 2007; MARTENS *et al.*, 2010).

Os estudos mais recentes, quando se utilizam de modelos computacionais para a previsão da lixiviação de substâncias de matrizes cimentícias, consideram a difusão combinada com reações químicas, por entenderem que esta se aproxima mais dos resultados experimentais, e assim se obtém uma melhor extrapolação de resultados (PARK e BATCHELOR, 2002; DE WINDT *et al.*, 2007; SCHIOPU *et al.*, 2009; MARTENS *et al.*, 2010).

Muitos programas computacionais de cálculo de equilíbrio químico existem. Dentre eles estão os programas *The Geochemist's Workbench*®, *MINTEQA2*, *GEOCHEM-PC*, *SOILCHEM*, *REACT*, *PHREEQC-2* e o *HYTEC*. Os modelos mais utilizados pela literatura têm sido o *PHREEQC-2* e o *HYTEC* (VAN DER LEE *et al.*, 2003). Além de um modelo numérico, é necessário escolher uma base de dados a qual regerá o modelo, isto é, quais tipos de reações químicas estão sendo assumidas como verdadeiras e influentes na lixiviação, como por exemplo, a carbonatação, a precipitação de compostos e solubilização. O fino ajuste dessa base de dados ao modelo numérico, isto é, a escolha

das reações químicas envolvidas, é de fundamental importância para que haja uma boa relação entre os dados experimentais e a previsão do modelo. Na Tabela 2 se encontram as fórmulas presentes na base de dados utilizada pelos autores.

Tabela 2: Fórmulas químicas dos minerais presentes na base de dados CEMDATA07.1 (Fonte: MARTENS *et al.*, 2010)

Mineral name	Chemical formula
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Jennite-like solid solution end-member	$(\text{CaO})_{1.67}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{2.1}$
Tobermorite2-like solid solution end-member	$(\text{CaO})_{0.83}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.3}$
Amorphous silica	SiO_2
C_2AH_8	$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
C_2FH_8	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Hydrogarnet-OH	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$
C_3FH_6	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$
Strätlingite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Fe-strätlingite	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Hemicarboaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$
Fe-hemicarbonate	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$
Calcite	CaCO_3
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
Fe-ettringite	$\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
C_4AH_{13}	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
C_4FH_{13}	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Monosulfoaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Fe-monosulfate	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Monocarboaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Fe-monocarbonate	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Tricarboaluminate	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
Amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
CAH_{10}	$\text{CaAl}_2(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Siliceous hydrogarnet	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$
Anhydrite	CaSO_4
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hematite	Fe_2O_3
$\text{Fe}(\text{OH})_{3,\text{mic}}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Syngenite	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hydrotalcite	$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Fe-Hydrotalcite	$\text{Mg}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
CO_3 -hydrotalcite	$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$

Martens *et al.* (2010) em estudos da modelagem da lixiviação de Mg em argamassas, observaram, por exemplo, que seu modelo estava subestimando a liberação de Mg. Os autores assumiram este fato à

utilização de reações químicas a mais na sua base de dados e assim, houve o comprometimento da boa relação entre os resultados experimentais e os computacionais.

O ajuste do coeficiente de difusão efetivo (D_e) também faz parte da modelagem. Martens *et al.* (2010) utilizaram como base o D_e do sódio, o qual é tido na literatura consagradamente como o metal padrão para análise da difusão (MALVIYA e CHAUDHARY, 2006; TITS *et al.*, 2003), e assumiu para os outros metais, este mesmo D_e , após realizar ajustes deste valor entre o experimental e o modelo.

Na França, Schiopu *et al.* (2009) realizaram um estudo objetivando desenvolver um modelo combinado de transporte químico em placas de concreto para pavimentação expostas à água da chuva sob condições de exposição ao ar livre. O modelo foi baseado no processo iterativo de comparação de resultados experimentais com resultados simulados até um ajuste aceitável. Os experimentos foram conduzidos em escala de laboratório e em campo. O produto foi exposto por um ano a dois tipos de cenários de lixiviação, *run-off* e estagnação, e a liberação de elementos foi monitorada. O modelo foi calibrado usando os dados experimentais obtidos em escala de laboratório e validados com dados medidos em campo. A ferramenta numérica utilizada para modelar e simular o comportamento de lixiviação foi o *PHREEQC-2*, combinado com a base de dados de termodinâmica do *Lawrence Livermore National Laboratory*. Os resultados da simulação foram satisfatórios e a modelagem se mostrou plausível para a avaliação do comportamento de lixiviação de materiais de construção à base de concreto.

No entanto, ainda há muito poucos modelos de lixiviação sobre ensaios com fluxo dinâmico disponíveis na literatura. Como exemplo, tem-se De Windt *et al.* (2007), os quais realizaram ensaios cujo fluxo não foi estacionário, isto é, havia o fluxo constante do lixivante, ao contrário da maioria dos ensaios de difusão, nos quais se faz a renovação do lixivante em determinados períodos de tempo. O estudo discute algumas das limitações de pesquisas anteriores na área de modelagem, e simula a lixiviação dinâmica de materiais monolíticos contendo Pb com o método numérico de transporte com reação *HYTEC* em 3D, assumindo a forma cilíndrica para as amostras. Os autores afirmam que assumir a forma cilíndrica, mesmo utilizando amostras cúbicas pode ser interessante, pois isto reduz o tempo de cálculo e permite um melhor refinamento da malha do grid, resultando em valores mais aproximados da realidade. O modelo considera simultaneamente, a evolução química da água do poro, as frentes de alteração mineralógica

induzidas por uma sequência de dissoluções dos produtos de hidratação do cimento, e da liberação de elementos de resíduos S/E.

Além disso, os autores mostram que o *HYTEC* leva em conta o aumento da porosidade e o coeficiente de difusão efetivo nas camadas lixiviadas da amostra monolítica. Atenção especial foi dada a sensibilidade dos resultados calculados com relação ao refinamento do grid, o qual se mostrou satisfatório, resultando em valores compatíveis com os resultados experimentais. O estado inicial do material monolítico foi modelado com base nas análises mineralógicas (DRX) e dois testes de extração normatizados (máxima fração móvel e capacidade de neutralização ácida).

Outras ferramentas computacionais também podem ser utilizadas quando se pretende resolver problemas numéricos envolvendo equações diferenciais complexas, como no caso da difusão de elementos de um sólido finito. Dentre eles o Scilab e o MATLAB.

O Scilab foi criado em 1990 por um grupo de pesquisadores do INRIA – *Institut de Recherche en Informatique et en Automatique* e do ENPC – *École Nationale des Ponts et Chaussée*, na França.

Desde 1994, quando passou a ser disponível na Internet, o *Scilab* é gratuito e distribuído com o código fonte, *open source software*. As principais características desse ambiente de programação numérica é a flexibilidade para programar, além de ser um ambiente poderoso para geração de gráficos bi e tridimensionais, inclusive com animações.

O *Matrix Laboratory* ou *MATLAB* é outra ferramenta poderosa de integração e análise numérica, cálculo com matrizes, processamento de sinais e construção de gráficos em ambiente fácil de usar onde problemas e soluções são expressos somente como eles são escritos matematicamente, ao contrário da programação tradicional. O MATLAB possui uma série de aplicativos (*toolboxes*) os quais, através de sua interface gráfica, facilitam operações matemáticas tais como resolução de equações diferenciais, regressões lineares e não lineares, estatística entre outros.

3. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho pode ser resumida como segue:

1. Definição de dados experimentais para validação dos modelos a serem utilizados;
2. Utilização de ferramenta computacional para ajuste de dados experimentais de ensaios de tanque a três modelos de lixiviação;
3. Validação dos modelos através do cálculo de erro entre os dados experimentais e os modelos aplicados.

3.1 Dados experimentais

Os dados experimentais a serem utilizados são provenientes das pesquisas de Schaefer (2007), a qual estudou a lixiviação de metais pesados de argamassas produzidas com resíduos de construção e demolição(RCD), de Mesquita (2008), a qual avaliou a fixação de metais pesados em matrizes cimentícias e de Jacob(2009), o qual estudou a lixiviação de concretos produzidos com RCD.

Nos três estudos as amostras foram submetidas ao ensaio de tanque da norma holandesa NEN 7345 – Determinação da lixiviação de materiais de construção monolíticos e resíduos através do teste de difusão (*The Tank Test*). O período do ensaio foi dividido em 8 etapas de renovação do lixiviante, considerando os tempos de exposição das amostras em água de: 6 horas, 1 dia, 2 dias e 6 horas, 4, 9, 16, 36 e 64 dias. O extrato lixiviado obtido em cada uma das oito etapas foi filtrado por gravidade utilizando-se papel filtro de 28µm. E a concentração de metais dos extratos recolhidos a cada etapa de renovação do lixiviante foi medida por EDX. O pH de cada extrato também foi medido.

3.1.1 Argamassas contaminadas com sais de metais pesados (Mesquita, 2008)

A cinza pesada (CZP) utilizada na confecção das argamassas é oriunda da Usina Termelétrica de Jorge Lacerda, SC. O material empregado foi o retido na peneira 0,15 mm. NO trabalho original de Mesquita (2008), as argamassas foram confeccionadas com dois tipos diferentes de cimento: o cimento Portland CP I S, e o cimento Portland

CP V ARI. No entanto, neste estudo serão analisadas e avaliadas apenas as argamassas produzidas com o CPI-S, uma vez que não houve diferença significativa dos resultados entre os dois tipos de cimento quanto à liberação de poluentes por lixiviação.

O resíduo de construção e demolição (RCD) empregado é um agregado miúdo beneficiado. O material empregado foi o retido na peneira 0,15 mm. A massa unitária empregada nas substituições em volume pelo agregado de referência foi de 1,26 g/cm³.

Foram também produzidas duas referências a partir de uma areia normal do IPT, utilizando a mesma granulometria do agregado miúdo, sendo feitas duas argamassas de referência distintas: REF CZP e REF RCD. As substituições foram feitas em volume, através da massa unitária dos agregados, respeitando a composição granulométrica dos materiais.

A água empregada na confecção das argamassas foi destilada e deionizada.

Os metais pesados Cd, Cr III, Cr VI, Pb e Zn foram adicionados na forma de sais de nitrato (Tabela 3) com concentrações de 100ppm em relação à massa de cimento.

Tabela 3: Fórmula molecular dos sais empregados.

Metal Pesado	Fórmula Molecular
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Cr III	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Cr VI	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

O traço utilizado para a produção das argamassas foi de 1:3 em massa, e a relação a/c foi igual a 0,66. Os corpos-de-prova foram prismáticos (40x40x160mm).

Após a moldagem, os corpos-de-prova foram mantidos em uma caixa de isopor, em sala de ambiente controlado, com temperatura de 20 °C e umidade relativa do ar de 65%, durante aproximadamente 16 horas. Foram desmoldados e embalados em filme de PVC e posteriormente em papel-alumínio e mantidos em ambiente controlado, com temperatura de 23°C e umidade relativa do ar de 50%, durante 28 dias, até o momento do ensaio.

A Tabela 4 apresenta a nomenclatura das amostras em função do tipo de substituição e metal pesado utilizado.

Tabela 4: Nomenclatura das argamassas produzidas (MESQUITA, 2008)

	C P I S			
	CZP		RCD	
	REF	100% CZP	REF	100% RCD
-	REF CZP IS	CZP 100 IS	REF RCD IS	RCD 100 IS
100 ppm Cd	REF CZP IS Cd	CZP 100 IS Cd	REF RCD IS Cd	RCD 100 IS Cd
100 ppm Cr III	REF CZP IS Cr3	CZP 100 IS Cr3	REF RCD IS Cr3	RCD 100 IS Cr3
100 ppm Cr VI	REF CZP IS Cr6	CZP 100 IS Cr6	REF RCD IS Cr6	RCD 100 IS Cr6
100 ppm Pb	REF CZP IS Pb	CZP 100 IS Pb	REF RCD IS Pb	RCD 100 IS Pb
100 ppm Zn	REF CZP IS Zn	CZP 100 IS Zn	REF RCD IS Zn	RCD 100 IS Zn

3.1.2 Argamassas produzidas com resíduos de construção e demolição (RCD) (SCHAEFER, 2007)

Schaefer (2007) produziu argamassas com RCD da seguinte forma: os corpos-de-prova foram prismáticos (40x40x160mm). As argamassas foram confeccionadas utilizando-se seis faixas granulométricas (2,4; 1,2; 0,6; 0,3; 0,15 e <0,15mm) de agregado, sendo dois tipos de agregado reciclado (SBC e URM) e um agregado normal (REF) constituído pela areia padrão (IPT). O cimento utilizado foi o Portland CPI-S-32.

Na dimensão de 2,4 mm utilizou-se uma areia natural de rio. A fração <0,15mm utilizada na referência foi uma farinha de sílica pura. Na Tabela 5 são dadas as nomenclaturas utilizadas, bem como o traço de materiais utilizados, em massa.

A relação a/c nas argamassas foi determinada em função da granulometria do agregado utilizado, isto é, da trabalhabilidade mínima para moldagem. Após 24 horas os corpos-de-prova foram desmoldados, envolvidos em filme plástico e mantidos em temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ para a cura nas idades de 3, 7 e 28 dias. No estudo de Schaefer todos os tempos foram considerados.

Para este estudo foram selecionadas as argamassas confeccionadas com as frações <0,15, 0,15 e 2,4mm de RCD para avaliação dos modelos de previsão da lixiviação.

Tabela 5: Nomenclatura das amostras com RCD (SCHAEFER, 2007)

Código	Cimento	Agregado normal	a/c
REF 2,4	1	3	0,55
REF 1,2	1	3	0,70
REF 0,6	1	3	0,75
REF 0,3	1	3	0,85
REF 0,15	1	3	1,00
REF <0,15	1	3	1,20
Código	Cimento	Agregado reciclado	a/c
SBC 2,4	1	3	0,74
SBC 1,2	1	3	0,70
SBC 0,6	1	3	0,75
SBC 0,3	1	3	0,85
SBC 0,15	1	3	1,00
SBC <0,15	1	3	1,20
URM 2,4	1	3	0,74
URM 1,2	1	3	0,70
URM 0,6	1	3	0,75
URM 0,3	1	3	0,85
URM 0,15	1	3	1,00
URM <0,15	1	3	1,20

3.1.3 Concretos produzidos com agregados graúdos de resíduos de construção e demolição (RCD) (JACOB, 2009)

Todas as amostras foram produzidas com o traço **1: 2,51:1,66**, sendo apenas modificada, em cada concreto produzido, a relação a/c(Tabela 6), a qual dependeu exclusivamente de uma trabalhabilidade mínima para que os concretos fossem moldados. O teor de argamassa usado foi de 68% e o consumo de cimento de 434,13kg/m³. Fez-se uma substituição, em massa, apenas dos agregados graúdos naturais por reciclados, os agregados miúdos utilizados foram provenientes de areia natural de rio, como aglomerante utilizou-se o cimento Portland comum (CPI-S-32).

Cada concreto foi produzido com um tipo de agregado (P, pedrisco; BC1, bica corrida). Depois de realizada uma separação granulométrica, fez-se uma recomposição granulométrica, reproduzindo assim, para os agregados naturais a distribuição granulométrica característica dos agregados reciclados recolhidos das usinas de beneficiamento (SBC e URM, do estado de São Paulo).

Tabela 6: Valores de relação a/c dos concretos produzidos

Concretos	a/c
URM-P1(GR)	0,68
URM-P2(GR)	0,85
URM-P3(GR)	0,55
URM-P5(GR)	0,67
URM-B1(GR)	0,71
SBC-B1(GR)	0,55

Os concretos foram moldados em cubos de 100 mm de aresta. Cada molde cúbico foi coberto com camada de material plástico em vez do usual óleo desmoldante, a fim de evitar a contaminação da superfície da amostra antes do ensaio. Após moldados, os concretos foram cobertos por vidro a fim de se evitar o contato com o ar e após 24h foram desmoldados, embalados em filme plástico, e depois em papel alumínio, para evitar qualquer tipo de carbonatação. Em seguida foram mantidos em caixa de poliestireno expandido por 35 dias, até o início do ensaio. Neste caso foram utilizados 35 dias devido à impossibilidade logística de se realizar o ensaio a 28 dias.

As amostras foram dispostas em tanques de acrílico e cobertas completamente por água destilada, deionizada e acidificada (pH 4) com HNO_3 e relação L/S igual a 5, em volume, na qual os vazios da amostra não foram considerados. O ensaio foi dividido em oito etapas de renovação do lixiviante: 0,25; 1; 2,25; 4; 9; 16; 36 e 64 dias. Os corpos-de-prova foram mantidos em condições estáticas durante todo o ensaio. Durante o período fixado em cada etapa o recipiente permaneceu coberto por filme plástico. A concentração de metais dos extratos recolhidos a cada etapa de renovação do lixiviante foi medida por EDX. A Figura 12 ilustra os corpos de prova de concreto dentro de um dos tanques acrílicos utilizados durante o ensaio.



Figura 12: Ilustração de onde os corpos de prova foram imersos no Ensaio de tanque

3.2 Modelos de lixiviação utilizados

Como mostrado na revisão bibliográfica, a NEN 7345 utiliza o modelo de difusão pura como principal parâmetro no cálculo da difusividade, e dos fatores que afetam a lixiviação tais como a tortuosidade e fator de retenção. Esta ainda classifica de modo geral, os mecanismos de lixiviação de dado componente. No entanto, através de modelos matemáticos aplicados aos dados experimentais, é possível entender cada fase do ensaio e separar as suas diferentes fases.

Os modelos escolhidos para este estudo tiveram o objetivo de compreender melhor o que acontece nas fases iniciais do ensaio de tanque e o que isso afeta nos resultados finais dos parâmetros encontrados.

3.2.1 Modelo de Difusão Pura

Sabe-se que a difusão pura geralmente é utilizada para metais que não apresentam interação significativa com a matriz cimentícia e deste modo, ficam livres para se mover para fora da matriz, apenas movidos por um gradiente de concentração, sem reagir quimicamente com o entorno. Os metais os quais mais se encaixariam nesta perspectiva são o Na, o Cl e o K. A Equação 26 mostra a forma de equação diferencial a ser resolvida para o caso da difusão pura no caso unidimensional.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (31)$$

Através das seguintes condições iniciais e de contorno,

$C(x)_{t=0} = \text{constante} = C_0$ inicialmente, a espécie está presente sob a forma dissolvida móvel, e homogênea dentro de todo o material;

$C(t)_{x=0}$, para o caso do ensaio de tanque, a concentração é nula na superfície do sólido, pois há condição renovação da solução lixiviante;

$C(t)_{x=\infty} = C_0$, a concentração no material permanece a mesma e igual a C_0 ao longo do tempo, não há esgotamento do metal pesado.

A massa acumulada de metal no lixiviante é dada pela Equação 32

$$m(t) = 2C_0 S \sqrt{\frac{De \cdot t}{\pi}} \quad (32)$$

onde, C_0 é a concentração inicial disponível para lixiviação (mg/m^3), t é o tempo(s), D_e é o coeficiente de difusão efetivo(m^2/s), S é área superficial da amostra(m^2/kg) e m é a massa lixiviada acumulada (mg/kg).

Para efeito de simplificação da modelagem, a Equação 32 será transformada na Equação 33,

$$m(t) = a \cdot \sqrt{t} \quad a = 2SC_0 \sqrt{\frac{De}{\pi}} \quad (33), \text{ onde} \quad (34)$$

Após o ajuste do modelo aos dados experimentais, se encontrará valores ótimos da constante “ a ” para cada curva. Se fixará o C_0 como o obtido da literatura (95% do que foi liberado no ensaio de tanque) para materiais semelhantes ao deste estudo, e se obterá valores de D_e .

3.2.2 Modelo de dissolução

No início do ensaio de lixiviação pode ocorrer uma grande dissolução de compostos da parte mais superficial da amostra. Este processo é relativamente mais rápido do que o processo de difusão. Este fenômeno pode ser modelado através da equação diferencial, conforme a equação 35 (SUZUKI e ONO, 2008).

$$\frac{dQ}{dt} = -kQ \quad (35)$$

A taxa de dissolução é proporcional à quantidade de contaminante no resíduo, como segue:

Nesta equação o Q representa a quantidade de contaminante solúvel(mg/g) e k é uma taxa constante (s^{-1}). A quantidade acumulada de contaminante lixiviado(M) é obtida na equação 36 :

$$M = Q_0 \{1 - \exp(-kt)\} \quad (36)$$

onde Q_0 é a quantidade inicial de contaminante solúvel na amostra no tempo $t=0$ (mg/kg).

Esta será a equação a ser modelada aos dados experimentais por meio da ferramenta computacional, a qual gerará os valores ótimos de Q_0 e k para cada curva experimental.

3.2.3 Modelo de Dissolução/Difusão

Neste modelo serão combinados os fenômenos de dissolução e difusão acontecendo ao mesmo tempo. Os parâmetros deste modelo serão a junção dos parâmetros já apresentados para os dois modelos como descrito na equação 37 (SUZUKI e ONO, 2008; RAHMAN e ZAKI, 2011).

$$M = Q_0 \{1 - \exp(-kt)\} + 2SC_0 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (37)$$

Após a utilização de ferramenta computacional, se ajustará o modelo aos dados experimentais, obtendo um valor ótimo das constantes a , Q_0 e k .

3.3 Ferramenta computacional a ser utilizada

O aplicativo *Curve Fitting toolbox do MATLAB* será utilizado. O *Curve Fitting toolbox* permite o ajuste das curvas dos modelos de lixiviação, por meio de regressão não linear, auxiliando na modelagem, simulação e análise dos resultados experimentais. Este *toolbox* permite o ajuste de curvas a dados experimentais a modelos complexos de mais de uma variável.

Primeiramente, os dados experimentais são introduzidos na área de trabalho do MATLAB, em seguida inicia-se o *Curve Fitting*. O próximo passo é a criação de uma série de dados (*Data Set*), onde se especificam os dados em X e em Y. Em seguida, se especifica o tipo de equação pela qual se quer modelar os dados e devem ser introduzidos pontos de partida (*StartPoint*), para as constantes para o melhor ajuste das curvas.

O ajuste é realizado e é gerada a melhor curva ajustada aos dados. São calculados os valores das constantes do modelo, assim como os parâmetros de qualidade da modelagem, como o *SSE*, R^2 , *RMSE*. O *RMSE* é o valor do erro médio quadrático de um conjunto de valores medido ou estimado, conforme a equação 26. É uma indicação do quanto esses valores variam em relação aos valores de referência. O *RMSE* tem valor sempre positivo e quanto mais próximo de zero, maior a qualidade dos valores medidos ou estimados.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{1,i} - x_{2,i})^2}{n}} \quad (38)$$

Já o *SSE* é conhecido como a soma dos resíduos quadrados ou erros quadrados de previsão, conforme a equação 39. É a medida da discrepância entre os dados e a estimativa do modelo. Um *SSE* pequeno indica um bom ajuste do modelo aos dados.

$$SSE = \sum_{i=1}^n (x_{1,i} - x_{2,i})^2 \quad (39)$$

Na Figura 13 pode ser visualizada a curva ajustada assim como os parâmetros de saída do modelo.

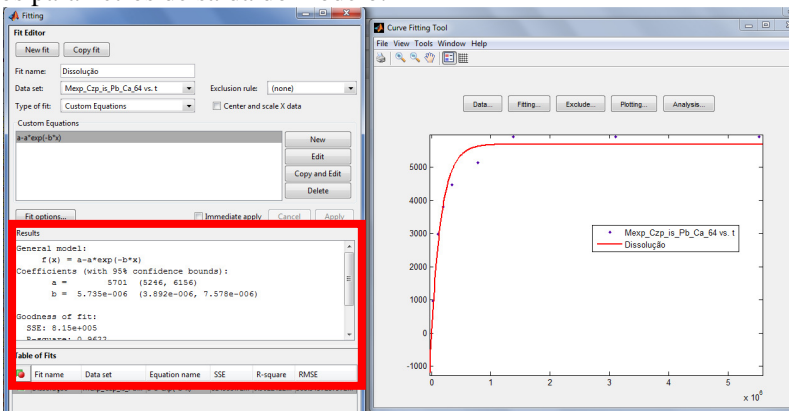


Figura 13: Ilustração de curva ajustada aos dados experimentais

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados dos Modelos da Difusão Pura, Dissolução e Dissolução/Difusão - Dados de Mesquita (2008)

Na Tabela 7 se encontram as massas acumuladas de Cl, Ca e Cr as quais foram liberados da amostra RCD IS CrVI, durante o ensaio de tanque.

Tabela 7: Massas acumuladas de Cl, Ca e Cr no ensaio de tanque da Amostra RCD IS CrVI

RCD IS CrVI								
t(s)	21600	108000	194400	345600	777600	1382400	3110400	5529600
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Cl	11339,41	19294,68	29586,59	32735,76	48401,14	62368,22	73322,88	85021,20
Ca	1378,06	2803,41	3438,12	3620,55	3781,55	3875,91	4005,61	4138,51
Cr	51,25	81,22	180,09	227,54	262,88	307,93	336,32	371,15

Na Tabela 8 se encontram as propriedades da amostra RCD IS CrVI as quais foram utilizadas para calcular os valores de D_e a partir das melhores curvas de cada modelo. Foram utilizados como valores de C_0 , assumindo uma retenção do metal de 95%, baseado na bibliografia. Já na Tabela 9 se encontram os valores dos parâmetros de qualidade encontrados para cada simulação. E na Tabela 10 se encontram os valores calculados de D_e para cada modelo e especificados os valores de k e Q_0 , do modelo de dissolução.

Tabela 8: Propriedades da amostra RCD IS CrVI

PARÂMETROS DE ENTRADA					
CLORO		CÁLCIO		CROMO	
Massa (kg)	0,487	Massa (kg)	0,487	Massa (kg)	0,487
Área(m ²)	0,0288	Área(m ²)	0,0288	Área(m ²)	0,0288
Volume(m ³)	0,000256	Volume (m ³)	0,00026	Volume(m ³)	0,000256
Densidade (kg/m ³)	1902,34	Densidade (kg/m ³)	1902,34	Densidade (kg/m ³)	1902,34
S(m ² /kg)	0,0591	S(m ² /kg)	0,0591	S(m ² /kg)	0,0591
C ₀ (mg/m ³) (95%)	3,23E+09	C ₀ (mg/m ³) (95%)	1,57E+08	C ₀ (mg/m ³) (95%)	1,41E+07

Uma observação importante é que quando se analisa a liberação da lixiviação como difusão pura, o valor de D_e foi de $3,85 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ para o Cl, e quando se analisa com o modelo de dissolução/difusão, o D_e diminui para $1,23 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, tendo este fato se repetido para os outros metais. A consideração do fenômeno de dissolução no início de ensaio retira a atribuição da difusão como o único meio de lixiviação no ensaio, fazendo com que o D_e diminua sensivelmente.

Tabela 9: Parâmetros dos modelos – RCD CrVI

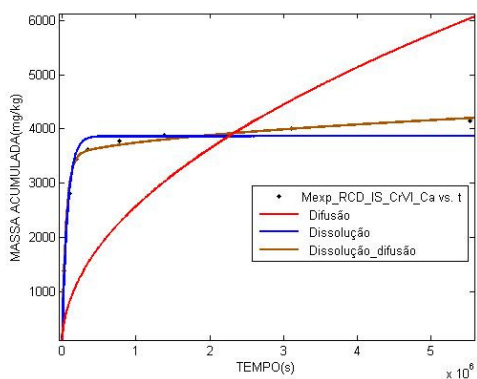
RCD IS CrIV (Cloro)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	7,30E+08	0,850	10212,26	42,330		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,75E+08	0,923	7900,39	79800,000	1,43E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	7,50E+07	0,985	3875,57	31000,000	3,79E-06	23,900
RCD IS CrVI (Cálcio)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,15E+07	-2,720	1753,90	2,568		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,53E+05	0,939	242,55	3863,000	1,34E-05	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,20E+05	0,979	155,16	3407,000	1,78E-05	0,336
RCD IS CrVI (Cromo)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	4,41E+04	0,535	79,39	0,201		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	5,50E+03	0,940	30,26	332,300	3,17E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,88E+03	0,980	19,38	228,200	4,71E-06	0,061

Como se pode notar, os menores valores de SSE e RMSE foram encontrados para o modelo de dissolução/difusão, e os valores de R² para este modelo ficaram próximos de 1, confirmando a boa qualidade das curvas.

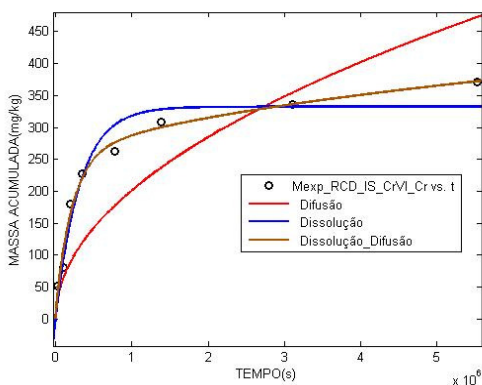
Tabela 10: Valores dos parâmetros retirados e calculados a partir das curvas criadas pelos modelos

CLORO		CÁLCIO		CROMO	
DIFUSÃO PURA		DIFUSÃO PURA		DIFUSÃO PURA	
$a \text{ (mg/(kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-0.5})\text{)}$	42,33	$a \text{ (mg/(kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-0.5})\text{)}$	2,57	$a \text{ (mg/(kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-0.5})\text{)}$	0,20
$D_e \text{ (m}^2\text{/s)}$ (calculado)	3,85E-14	$D_e \text{ (m}^2\text{/s)}$ (calculado)	5,97E-14	$D_e \text{ (m}^2\text{/s)}$ (calculado)	4,56E-14
$a = 2SC \int_0^{\sqrt{\frac{De}{\pi}}}$		$a = 2SC \int_0^{\sqrt{\frac{De}{\pi}}}$		$a = 2SC \int_0^{\sqrt{\frac{De}{\pi}}}$	
DISSOLUÇÃO		DISSOLUÇÃO		DISSOLUÇÃO	
$a=Q_0\text{(mg/kg)}$	79800,00	$a=Q_0\text{(mg/kg)}$	3863,00	$a=Q_0\text{(mg/kg)}$	332,30
$b=k \text{ (constante)}$	1,43E-06	$b=k \text{ (constante)}$	1,34E-05	$b=k \text{ (constante)}$	3,17E-06
DISSOLUÇÃO/DIFUSÃO		DISSOLUÇÃO/DIFUSÃO		DISSOLUÇÃO/DIFUSÃO	
$a=Q_0\text{(mg/kg)}$	31000,00	$a=Q_0\text{(mg/kg)}$	3407,00	$a=Q_0\text{(mg/kg)}$	228,20
$b=k \text{ (constante)}$	3,79E-06	$b=k \text{ (constante)}$	1,78E-05	$b=k \text{ (constante)}$	4,71E-06
$c\text{(mg/(kg-1. s}^{-0.5})\text{)}$	23,9000	$c \text{ (mg/(kg-1. s}^{-0.5})\text{)}$	0,3360	$c \text{ (mg/(kg-1. s}^{-0.5})\text{)}$	0,0613
$De\text{(m}^2\text{/s)}$ (calculado)	1,23E-14	$De\text{(m}^2\text{/s)}$ (calculado)	1,02E-15	$De\text{(m}^2\text{/s)}$ (calculado)	4,23E-15
$c = 2SC \int_0^{\sqrt{\frac{De}{\pi}}}$		$c = 2SC \int_0^{\sqrt{\frac{De}{\pi}}}$		$c = 2SC \int_0^{\sqrt{\frac{De}{\pi}}}$	

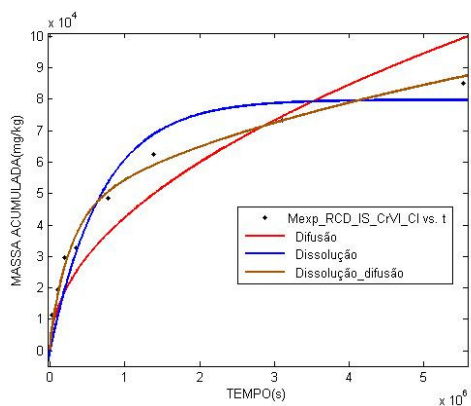
Na Figura 14 se encontram os ajustes das curvas aos resultados experimentais para o Cl, Ca e Cr na amostra RCD IS CrVI.



(a)



(b)



(c)

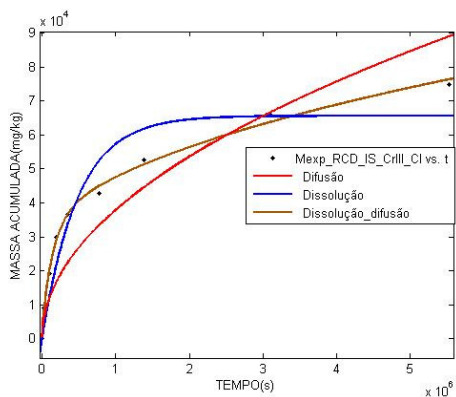
Figura 14: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (RCD IS CrVI) (a)Cl; (b)Ca; (c) Cr

De modo geral, o modelo de difusão pura não foi satisfatório para explicar a lixiviação dos elementos das argamassas.

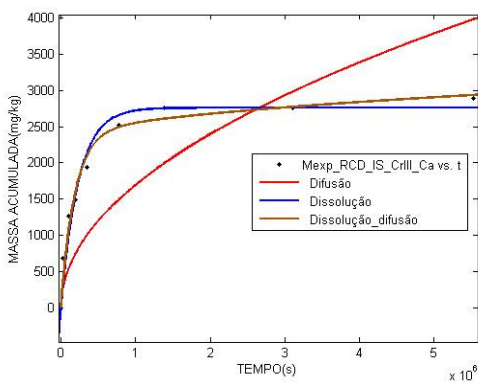
Nas Figuras 15 a 18 podem ser visualizados os pontos experimentais e as curvas modeladas, assim como nas Tabelas 11 a 14 podem ser visualizados os respectivos parâmetros de qualidade e constantes encontradas para as amostras de RCD contaminadas com sais dos metais CrIII, Cd, Pb e Zn.

Para o Ca, o modelo de difusão pura se mostrou ineficiente, também chegando-se a valores negativos de R^2 . O modelo de dissolução se adequou bem, mostrando que a dissolução pode explicar de maneira satisfatória a lixiviação deste elemento. No entanto, a combinação da difusão e da dissolução alcançou o melhor ajuste às curvas experimentais.

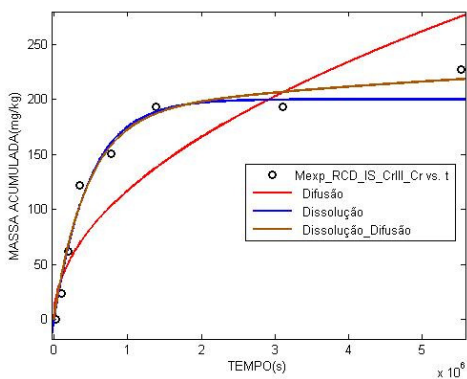
Já o Cr mostrou que a maior parte de sua liberação se deu por dissolução, tendo sido sua liberação desta maneira até a sexta etapa de ensaio (32dias).



(a)



(b)



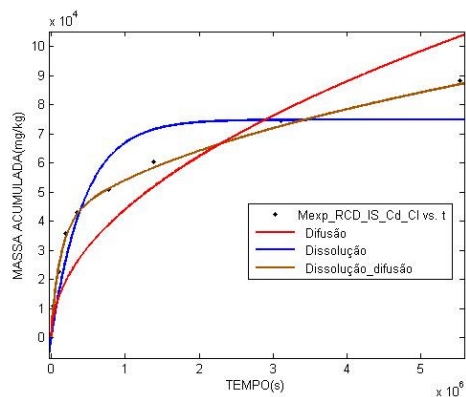
(c)

Figura 15: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (RCD IS CrIII) (a)Cl; (b)Ca; (c) Cr

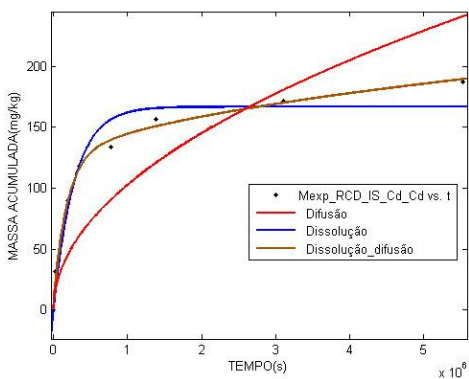
Tabela 11: Parâmetros dos modelos – RCD IS CrIII

RCD IS CrIII (Cloro)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	7,95E+08	0,775	10660,69	37,850		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	4,13E+08	0,880	8294,39	5580,000	2,06E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,09E+07	0,994	2046,60	26300,000	6,99E-06	21,2900
RCD IS CrIII (Cálcio)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$						
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,33E+05	0,929	235,52	2760,000	4,28E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,43E+04	0,948	221,48	2283,000	5,59E-06	0,2776
RCD IS CrIII (Cromo)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	11407,00	0,773	40,37	0,117		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1634,61	0,967	16,50	200,000	2,09E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1230,53	0,976	43,50	172,700	2,18E-06	0,0194

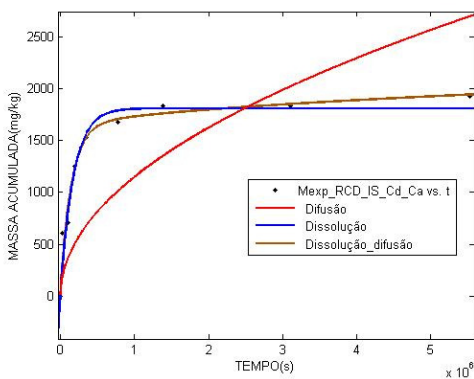
O Cd também se adequou bem ao modelo de dissolução/difusão, como pode ser visualizado na Figura 20.



(a)



(b)



(c)

Figura 16: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (RCD IS Cd) (a)Cl; (b)Ca; (c) Cd

Tabela 12: Parâmetros dos modelos - RCD IS Cd

RCD_IS_Cd (Cloro)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,11E+09	0,763	12602,88	44,050		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	6,08E+08	0,870	10065,74	74890,000	2,25E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,59E+07	0,994	2277,26	29800,000	8,04E-06	24,350
RCD_IS_Cd (Cálcio)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	3,00E+05	-0,560	644,73	1,148		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,67E+05	0,889	185,63	1810,000	5,70E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,75E+05	0,906	186,93	1577,000	6,82E-06	0,155
RCD_IS_Cd (Cádmio)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,22E+04	0,428	41,80	0,103		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,46E+03	0,931	15,61	166,800	3,55E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	3,25E+02	0,984	8,05	112,000	5,65E-06	0,033

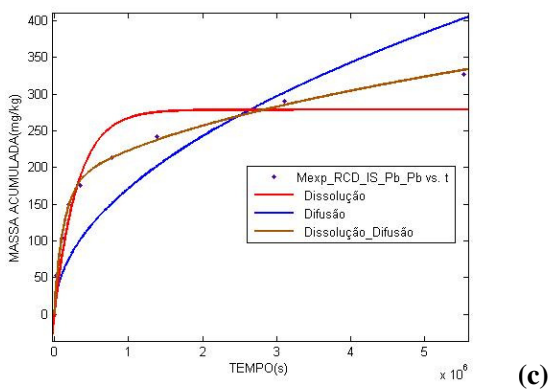
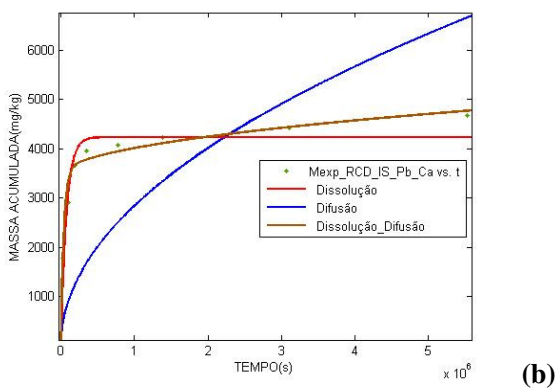
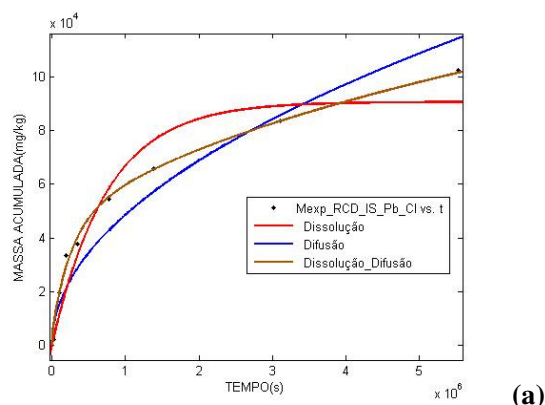
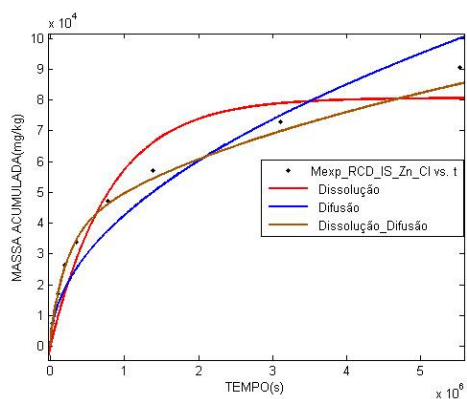


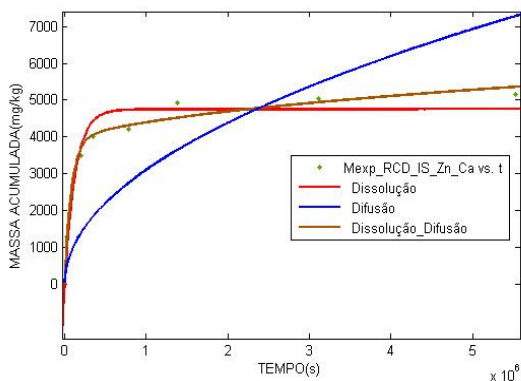
Figura 17: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (RCD IS Pb) (a)Cl; (b)Ca; (c) Pb

Tabela 13: Parâmetros dos modelos - RCD IS Pb

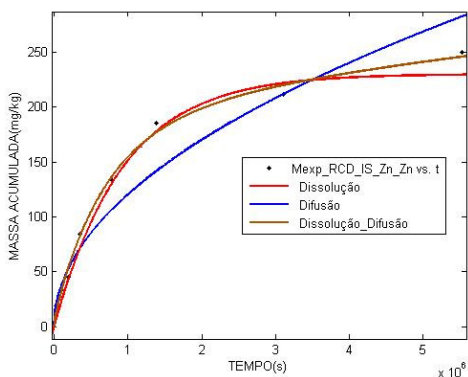
RCD_IS_Pb (Cloro)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	6,30E+08	0,918	9501,32	48,620		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	5,37E+08	0,931	9457,43	90630,000	1,34E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,66E+07	0,994	3052,19	29970,000	3,97E-06	30,510
RCD_IS_Pb (Cálcio)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,44E-07	-2,880	1868,39	2,836		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,00E+06	0,841	408,51	4234,000	1,30E-05	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	3,45E+03	0,938	280,00	3450,000	2,41E-05	0,562
RCD_IS_Pb (Chumbo)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,57E+04	0,572	60,53	0,172		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	7,62E+03	0,873	35,64	278,700	3,21E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	5,08E+02	0,992	10,08	142,000	8,15E-06	0,081



(a)



(b)



(c)

Figura 18: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (RCD IS Zn) (a)Cl; (b)Ca; (c) Zn

Tabela 14: Parâmetros dos modelos - RCD IS Zn

RCD_IS_Zn (Cloro)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	3,78E+08	0,933	7353,63	42,540		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	4,14E+08	0,927	8311,24	80630,000	1,23E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,76E+07	0,992	3085,20	23750,000	4,63E-06	26,140
RCD_IS_Zn (Cálcio)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,19E+07	-0,810	1772,07	3,099		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,13E+06	0,907	433,38	4747,000	7,75E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	3,55E+05	0,971	266,28	3679,000	1,25E-05	0,714
RCD_IS_Zn (Zinco)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	4,10E+03	0,925	24,19	0,120		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,02E+03	0,981	13,06	230,000	1,07E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	3,27E+02	0,994	8,08	149,400	1,49E-06	0,041

Na Tabela 15 podem ser encontrados os valores calculados de D_e para as amostras de RCD_IS para os modelos de difusão pura(DP) e para o modelo dissolução/difusão(DD). Nota-se que os valores de D_e para o modelo de dissolução/difusão são menores, pois estes consideram a dissolução no início do ensaio como um período passageiro, o qual se estabiliza com o passar do tempo, deste modo dando valores de D_e mais confiáveis para a previsão da liberação dos elementos da matriz cimentícia.

Tabela 15: Valores de D_e calculados (RCD_IS)

Valores de D_e (m ² /s)										
	RCD_IS _CrIII		RCD_IS _CrVI		RCD_IS_Cd		RCD_IS_Pb		RCD_IS_Zn	
	DP	DD	DP	DD	DP	DD	DP	DD	DP	DD
Cl	3,97 E-14	1,26 E-14	3,85 E-14	1,23 E-14	3,87 E-14	1,18 E-14	3,51 E-14	1,38 E-14	3,43 E-14	1,30 E-14
Ca	-	1,43 E-15	5,97 E-14	1,02 E-15	5,53 E-14	1,01 E-15	5,69 E-14	2,23 E-15	5,61 E-14	2,98 E-15
Cr	4,13 E-14	1,30 E-15	4,56 E-14	4,23 E-15	-	-	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	4,66 E-14	4,80 E-15	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	4,26 E-14	9,56 E-15	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	3,60 E-14	4,19 E-15

Também pode-se expressar o coeficiente de difusão efetivo na forma de log negativo: $pDe = -\log D_e$

O coeficiente pDe indica uma taxa de lixiviação. Quanto maior o valor de pDe , menor é a velocidade de lixiviação.

A NEN 7345 traz uma classificação de mobilidade dos metais, como segue:

$pDe > 12.5$:componente com baixa mobilidade;

$11.0 < pDe < 12.5$:componente com média mobilidade;

$pDe < 11.0$:componente com alta mobilidade .

A classificação de mobilidade para os metais analisados foi realizada conforme mostra a Figura 19.

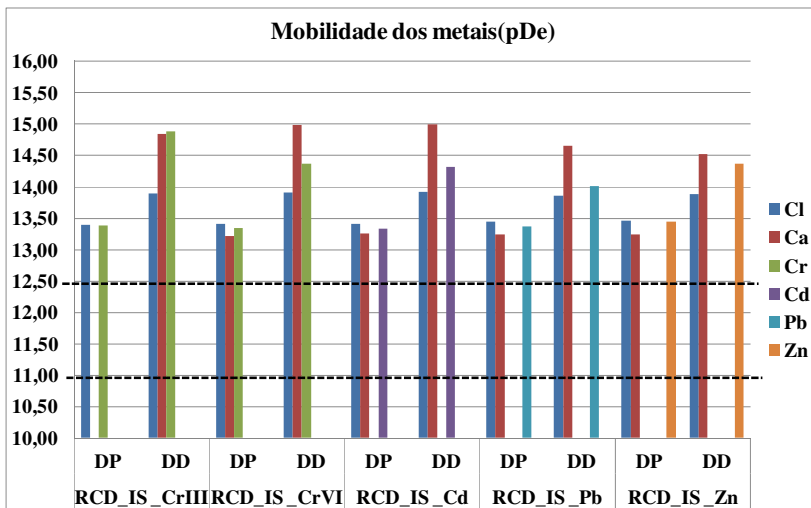
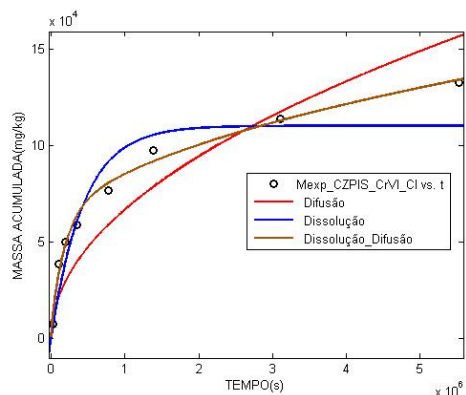


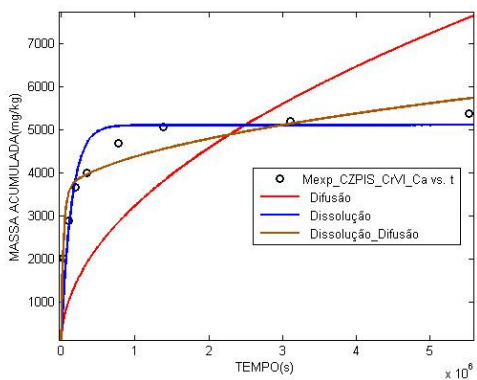
Figura 19: Valores de pD_e calculados e a classificação de sua mobilidade (NEN7345) (RCD_IS)

Todos os metais analisados se enquadraram com baixa mobilidade. Como esperado, os valores de pD_e foram maiores quando se usou o modelo de difusão/dissolução.

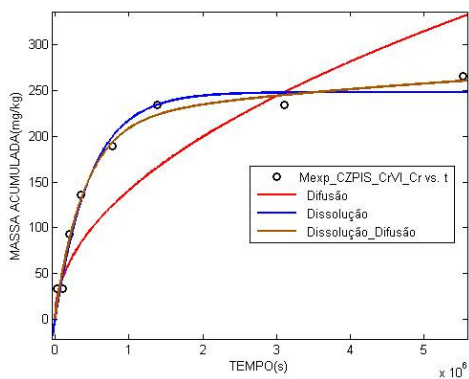
Nas Figuras 20 a 24 são apresentadas os pontos experimentais das amostras CZP IS(CrIII, CrVI, Pb, Cd, Zn) e as curvas ajustadas dos modelos, e nas Tabelas 16 a 20 são apresentados os parâmetros encontrado dos modelos utilizados.



(a)



(b)

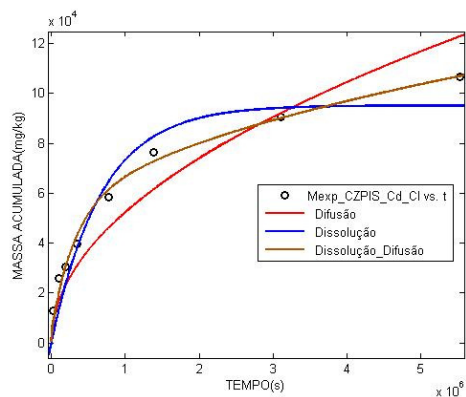


(c)

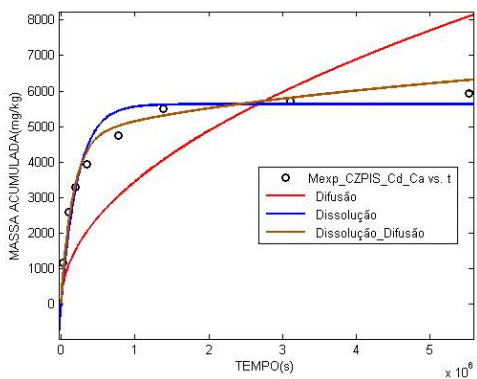
Figura 20: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (CZP_IS_CrVI) (a)Cl; (b)Ca; (c) Cr

Tabela 16: Parâmetros dos modelos CZP_IS_CrVI

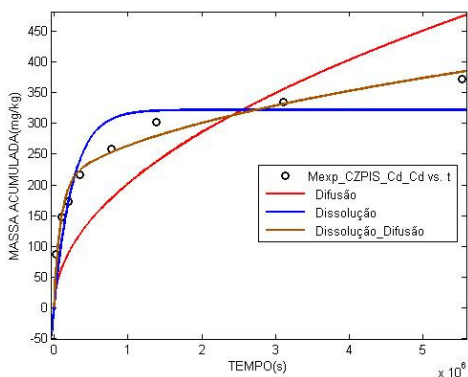
CZP_IS_CrVI (Cloro)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	2,37E+09	0,804	18412,65	66,6900		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	1,11E+09	0,908	13609,42	110200,0000	2,28E-06	
Dissolução_ difusão	$a- a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	1,10E+08	0,991	4701,41	49420,0000	5,54E-06	36,0400
CZP_IS_CrVI (Cálcio)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	2,55E+00	-1,520	1907,19	3,2370		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	2,41E+06	0,761	633,27	4955,0000	7,95E-06	
Dissolução_ difusão	$a- a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	1,15E+05	0,886	479,67	3379,0000	3,01E-05	1,002
CZP_IS_CrVI (Cromo)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	1,7539E+04	0,705	50,05	0,1408		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	1,5409E+03	0,970	16,02	248,1000	2,09E-06	
Dissolução_ difusão	$a- a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	1,1876E+03	0,980	15,41	199,0000	2,49E-06	0,0262



(a)



(b)

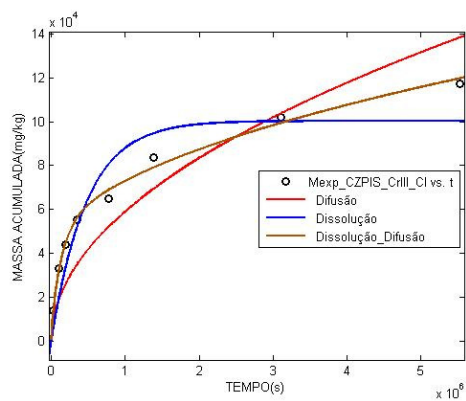


(c)

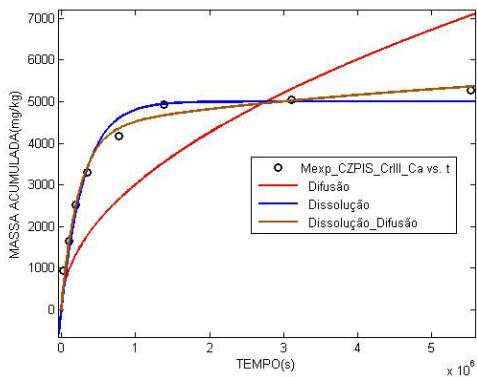
Figura 21: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (CZP_IS_Cd) (a)Cl; (b)Ca; (c) Cd

Tabela 17: Parâmetros dos modelos CZP_IS_Cd

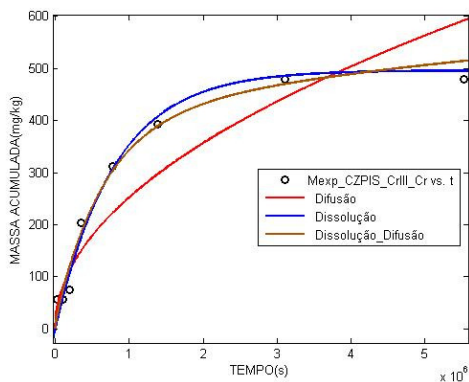
CZP_IS_Cd (Cloro)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	8,82E+08	0,888	11223,24	52,2500		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	5,23E+08	0,933	9337,65	95110,0000	1,47E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	9,82E+07	0,987	4430,60	39530,0000	3,13E-06	28,66
CZP_IS_Cd (Cálcio)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,928e70,03	0,0300	1659,65	3,4480		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,4625E+06	0,9268	493,71	5630,0000	4,38E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	6,9554E+05	0,9652	372,97	4302,0000	6,12E-06	0,8546
CZP_IS_Cd (Cádmio)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	4,96E+04	0,2643	84,17	0,2016		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,08E+04	0,8397	42,42	321,9000	3,94E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,50E+03	0,9629	22,36	174,6000	1,12E-05	0,0890



(a)



(b)

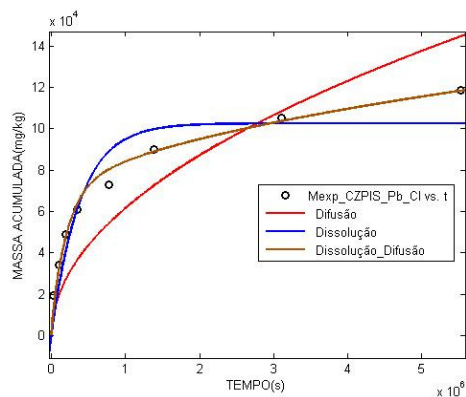


(c)

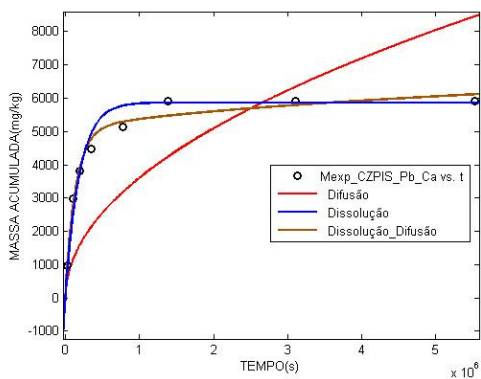
Figura 22: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (CZP_IS_CrIII) (a)Cl; (b)Ca; (c) Cr

Tabela 18: Parâmetros dos modelos CZP_IS_CrIII

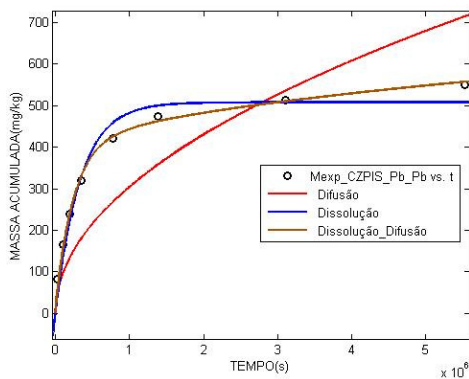
CZP_IS_CrIII (Cloro)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,78E+09	0,792	15989,29	58,890		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,03E+09	0,881	13095,01	100300,000	2,09E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	6,03E+07	0,993	3474,04	38440,000	7,48E-06	34,580
CZP_IS_CrIII (Cálcio)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,22E+07	0,350	1322,00	3,010		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	8,24E+05	0,964	336,69	5001,000	3,25E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,22E+05	0,980	272,94	3997,000	4,23E-06	0,581
CZP_IS_CrIII (Cromo)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	3,69E+04	0,844	71,01	0,2500		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	4,40E+03	0,981	27,08	496,4000	1,24E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	5,40E+03	0,977	32,87	350,0000	1,51E-06	0,0700



(a)



(b)

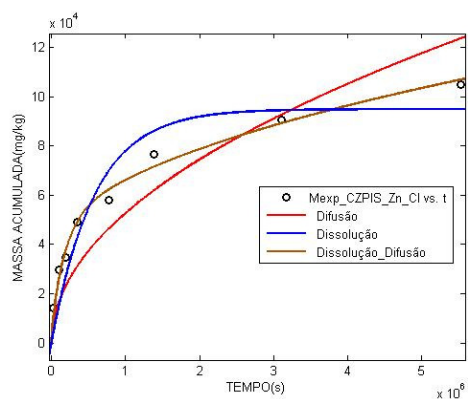


(c)

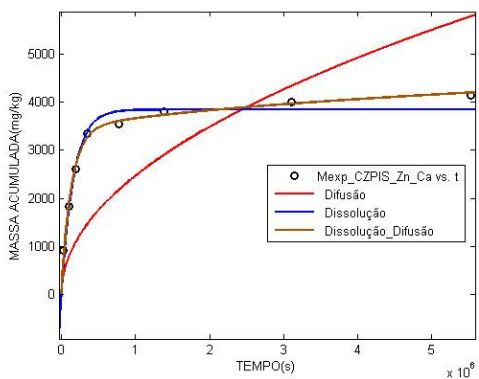
Figura 23: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (CZPIS_Pb) (a)Cl; (b)Ca; (c) Pb

Tabela 19: Parâmetros dos modelos CZP_IS_Pb

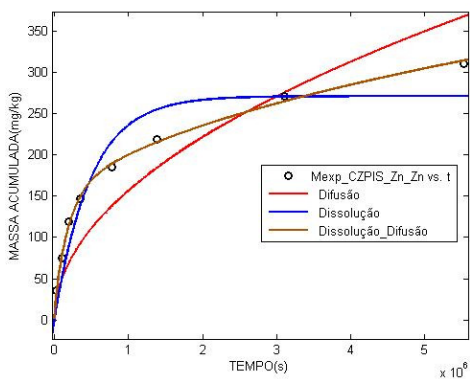
CZP_IS_Pb (Cloro)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,72E+09	0,675	19739,20	61,540	-	-
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	9,61E+08	0,885	12653,34	102600,000	2,60E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,65E+08	0,980	5739,85	59530,000	4,95E-06	25,0100
CZP_IS_Pb (Cálcio)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,73E+07	-0,265	1975,2600	3,6000		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	9,28E+05	0,957	393,2800	5671,0000	5,80E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,40E+05	0,980	296,6600	4824,0000	7,29E-06	0,5497
CZP_IS_Pb (Chumbo)							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,01E+05	0,513	119,8900	0,3041		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	7,40E+03	0,960	35,1100	507,8000	3,00E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,88E+03	0,991	19,3800	369,4000	4,17E-06	0,0800



(a)



(b)



(c)

Figura 24: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (CZP_IS_Zn) (a)Cl; (b)Ca; (c) Zn

Tabela 20: Parâmetros dos modelos CZP_IS_Zn

CZP_IS_Zn (Cloro)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,3600E+09	0,800	13953,01	52,6100		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	7,47E+08	0,893	11160,08	9,02E+04	1,99E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	9,57E+07	0,986	4374,63	3,62E+04	5,82E-06	30,0700
CZP_IS_Zn (Cálcio)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,2700E+07	-0,360	1349,17	2,467		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,96E+05	0,957	256,77	3810,000	6,218E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,76E+05	0,981	187,39	3271,000	7,466E-06	0,3973
CZP_IS_Zn (Zinco)							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,2968E+04	0,793	43,04	0,1566		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	5,7963E+03	0,907	31,08	271,5000	2,03E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,4430E+02	0,996	6,99	116,4000	5,58E-06	0,0843

Nota-se que o modelo de difusão pura (DP) superestimou os valores de liberação encontrados e o modelo de dissolução foi satisfatório para o Cl, Ca, Zn, Pb, no entanto o modelo de dissolução/difusão(MDD) o mais adequado e que alcançou os melhores parâmetros de ajuste de curva (R^2 , SSE e RMSE).

A tendência dos valores de D_e pelo MDD serem menores do que na DP se confirmou para as amostras produzidas com cinza pesada, como pode ser visto na Figura 25.

A classificação de mobilidade para os metais analisados nas argamassas feitas com cinza pesada se encontram na Figura 25.

Todos os metais analisados se enquadraram com baixa mobilidade. Como esperado, os valores de pD_e foram maiores quando se usou o modelo de difusão/dissolução.

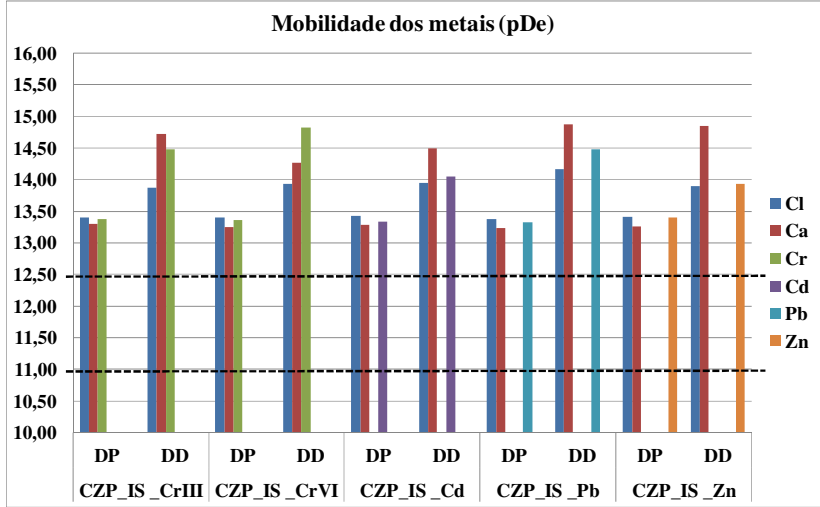


Figura 25: Valores de pD_e calculados e a classificação de sua mobilidade (NEN7345) (CZP_IS)

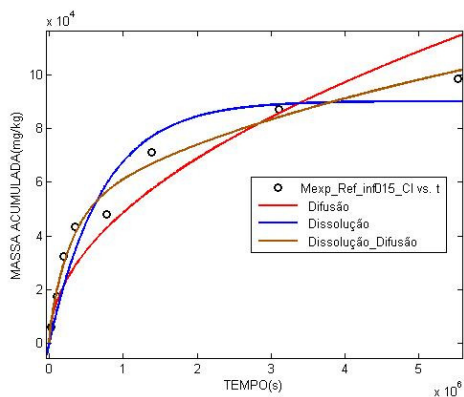
Não se pôde notar diferença entre os valores de mobilidade encontrados para as argamassas produzidas com RCD e as produzidas com Cinza pesada.

4.2 Resultados dos Modelos da Difusão Pura, Dissolução e combinado de Dissolução e Difusão - Dados de Schaefer(2007)

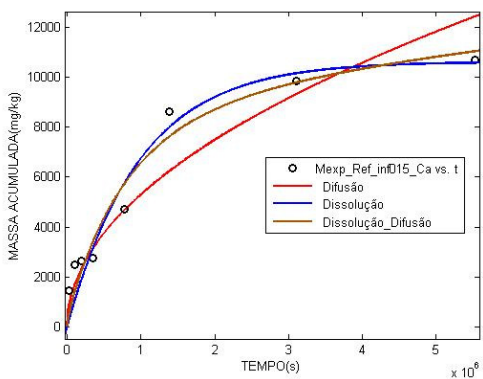
Nas Figuras 26 a 28, podem ser encontradas as curvas encontradas para cada modelo e os pontos experimentais das amostras com dimensão de agregado $<0,15\text{mm}$. Os parâmetros de qualidade das curvas simuladas podem ser encontrados no Apêndice A, ao final desta dissertação.

Para quase todas as amostras a difusão não representa bem a cinética de liberação dos metais, com exceção do Cloro que em muitas amostras apresentou R^2 próximo ou acima de 0,90.

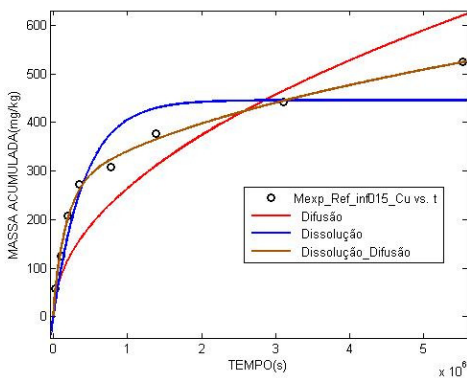
Para o Cálcio, a dissolução explicou de maneira satisfatória a saída deste elemento, no entanto, o modelo combinado de dissolução e difusão(MDD) foi o que obteve os maiores valores de confiabilidade das curvas simuladas (SSE e RMSE), pois este leva em conta a rápida saída de compostos solúveis no período inicial do ensaio, mostrando que a sua liberação pode ser explicada por uma reação de primeira ordem.



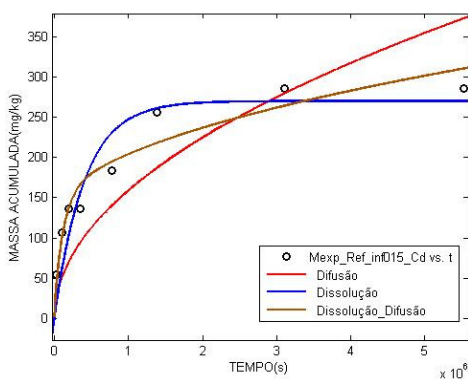
(a)



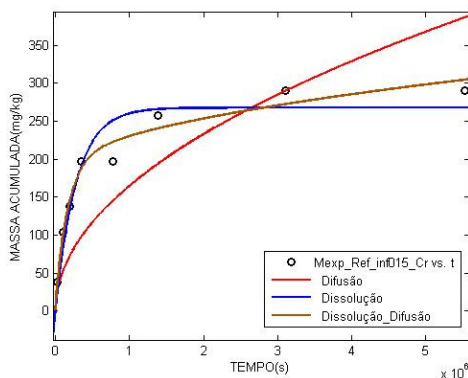
(b)



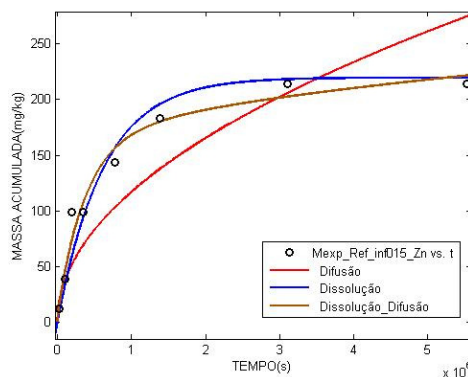
(c)



(d)

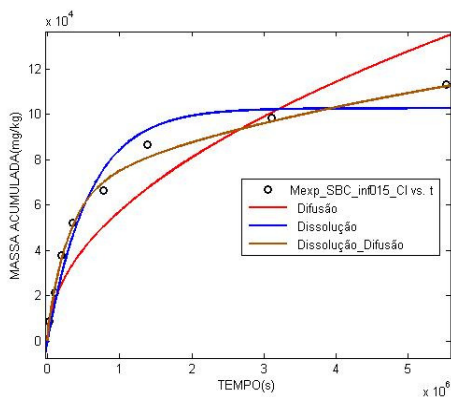


(e)

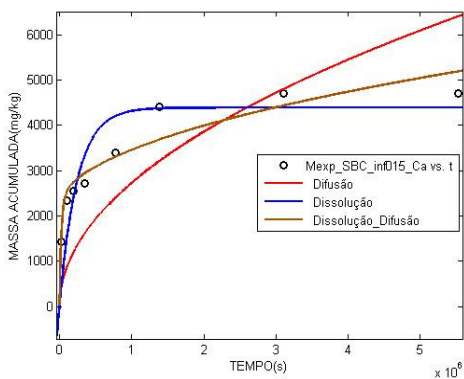


(f)

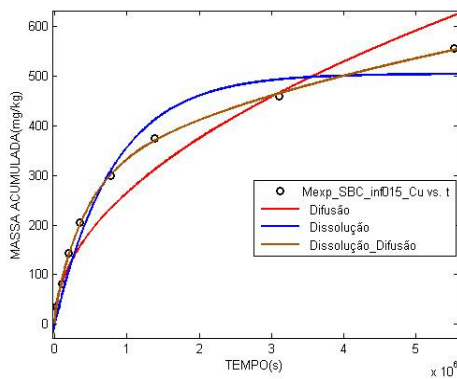
Figura 26: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (REF_INF_0,15) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Cr; (f) Zn



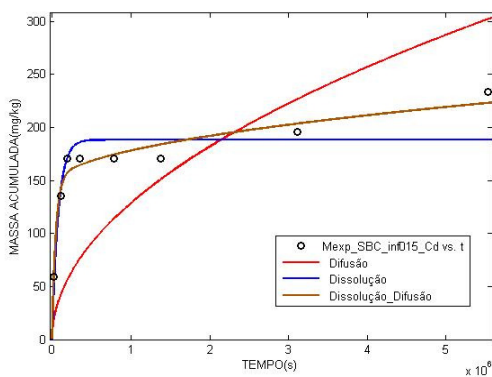
(a)



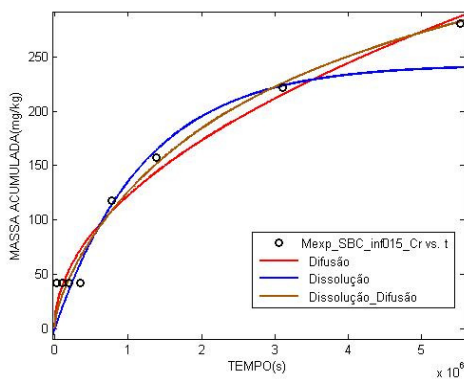
(b)



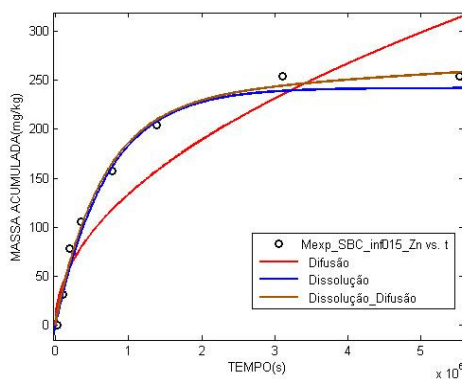
(c)



(d)

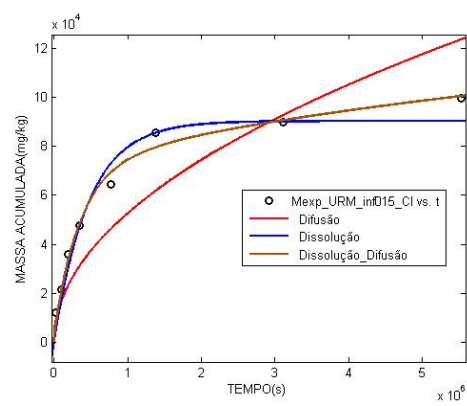


(e)

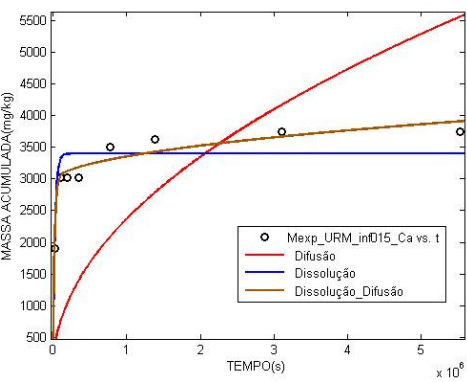


(f)

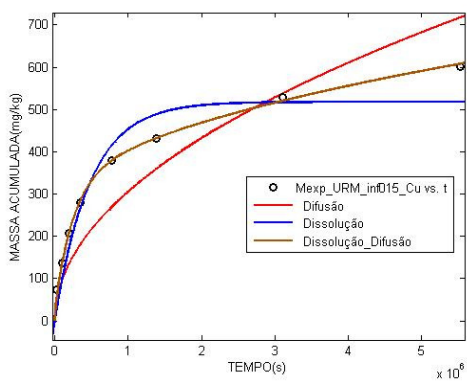
Figura 27: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (SBC_<0,15) (a) Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Cr; (f) Zn



(a)



(b)



(c)

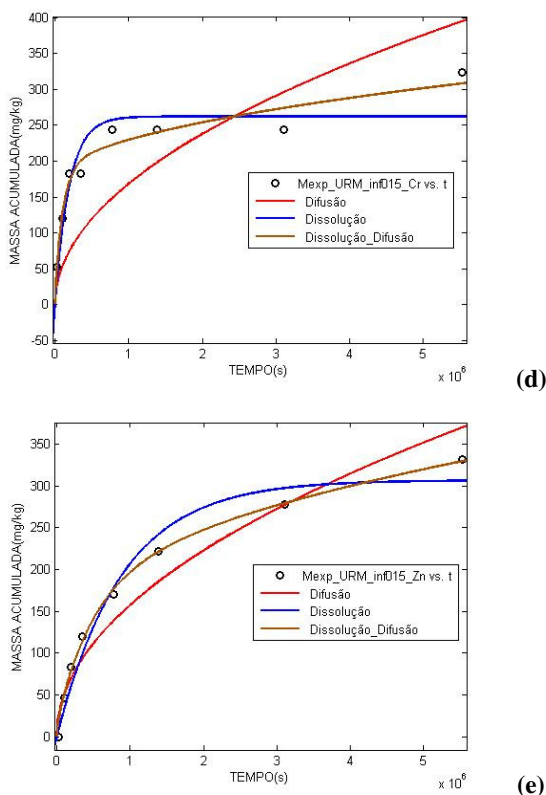


Figura 28: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_<0,15) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cr; (e) Zn

Nota-se claramente que a utilização do modelo de difusão pura superestima a liberação dos metais. Este fato pode ser explicado pela equação de difusão pura tentar ajustar os pontos iniciais como difusão e não dissolução a qual acontece mais rapidamente.

Pode-se entender a lixiviação do material monolítico como um processo resultante de dois fenômenos combinados. Percebe-se que no início do ensaio há uma alta taxa de liberação do metal, tendência esta que diminui com o tempo, resultado do início do processo de difusão o qual acontece de forma mais lenta que na dissolução. Este fato se corrobora pelo encontro de valores de pD_e maiores para o modelo DD, como mostrado na Figura 29, a qual traz os valores calculados de pD_e para as amostras produzidas com agregado menor que 0,15mm.

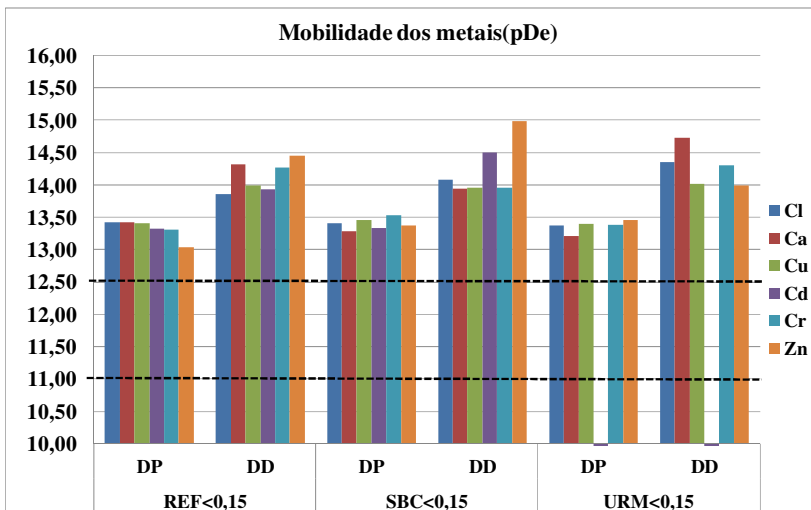
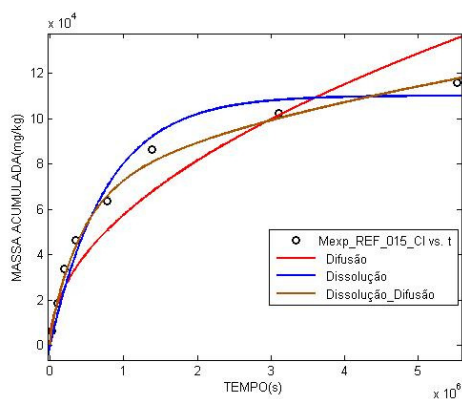


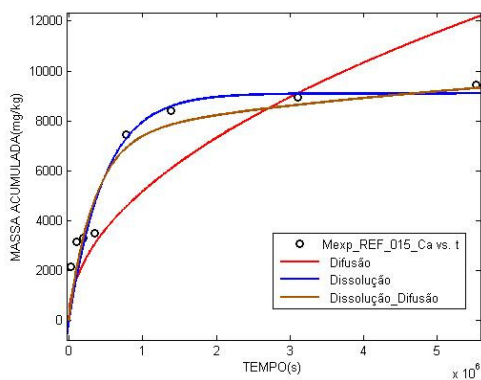
Figura 29: Valores de pD_e < 0,15

Quanto à classificação de mobilidade, todos os metais analisados foram classificados como baixa mobilidade, apresentando valores de pD_e maiores que 12,5.

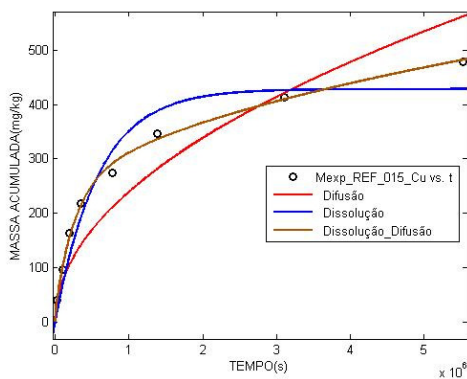
Nas Figuras 30 a 32, podem ser encontradas as curvas encontradas para cada modelo e os pontos experimentais das amostras com dimensão de agregado 0,15mm, e no Apêndice A, são encontrados os respectivos parâmetros dos modelos, as constantes das equações e a confiabilidade de cada curva lançada.



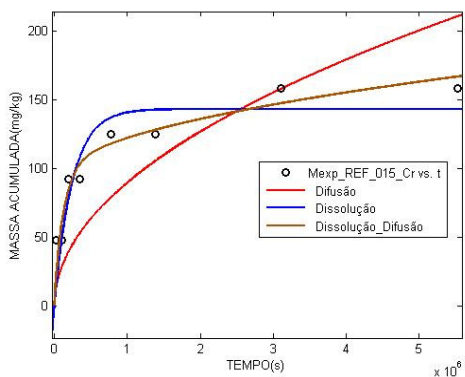
(a)



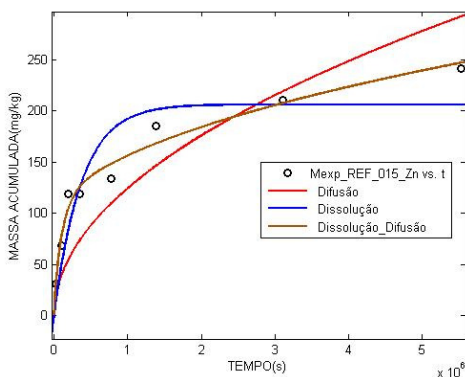
(b)



(c)

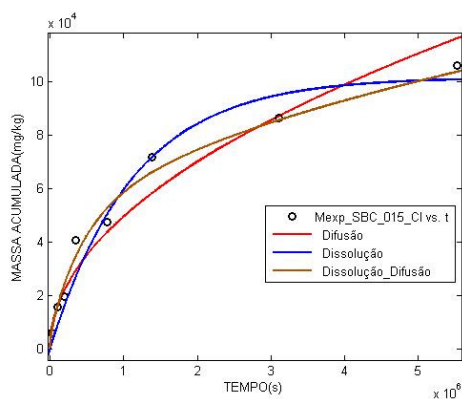


(d)

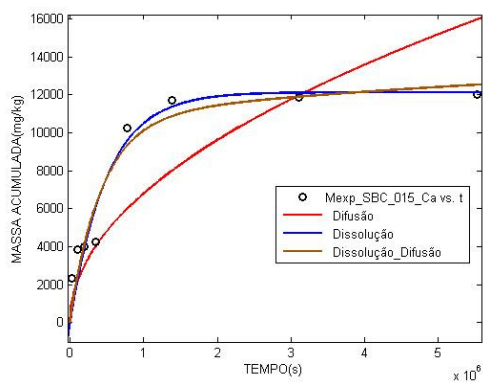


(e)

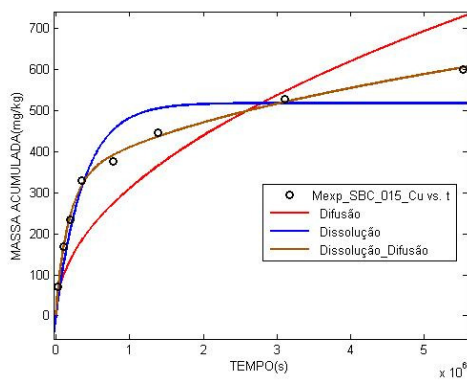
Figura 30: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (REF_0,15) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cr; (e) Zn



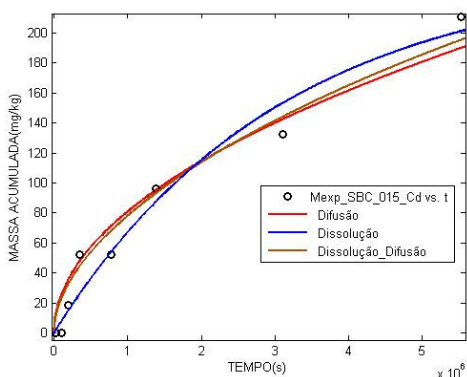
(a)



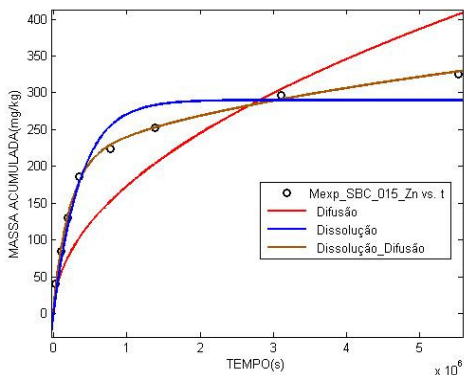
(b)



(c)

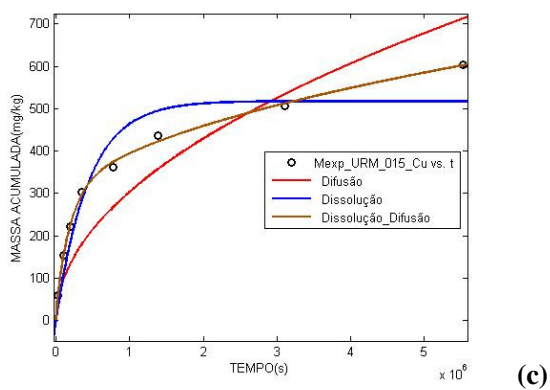
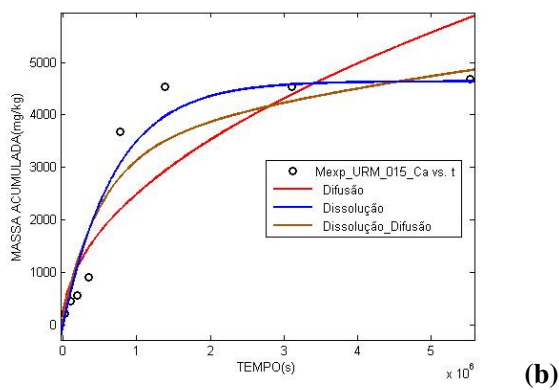
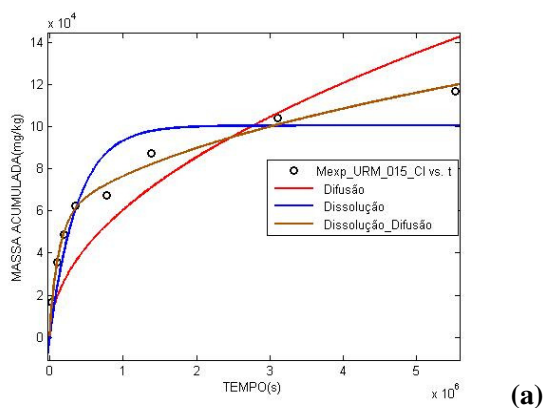


(d)



(e)

Figura 31: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (SBC_0,15) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Zn



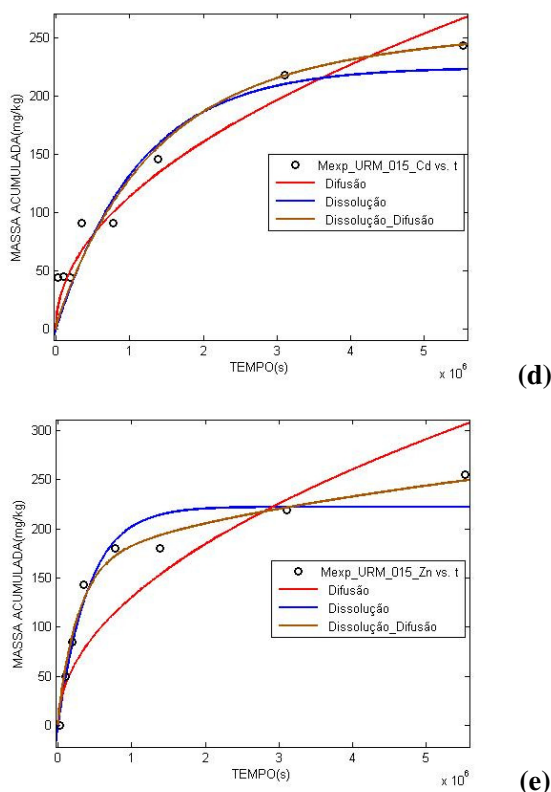


Figura 32: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_0,15) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Zn

As tendências encontradas com relação à qualidade do ajuste das curvas aos pontos experimentais foram as mesmas para as amostras com dimensão de agregado <0,15mm.

Quanto à classificação de mobilidade, todos os metais analisados foram classificados como baixa mobilidade, apresentando valores de pD_e maiores que 12,5 (Figura33). Não se pôde notar diferença de mobilidade para as argamassas feitas com dimensão de <0,15mm e 0,15mm.

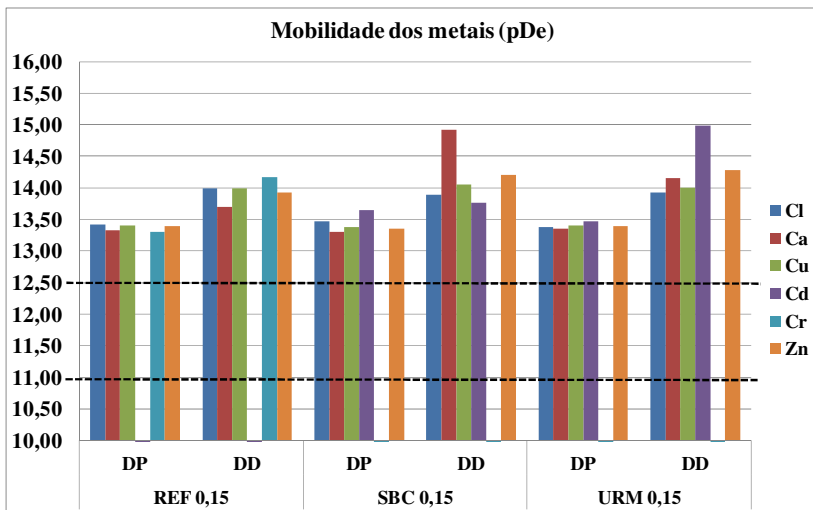
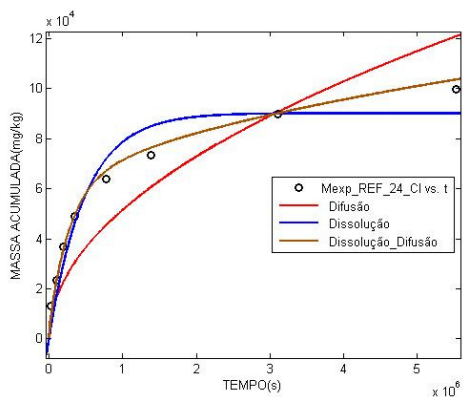


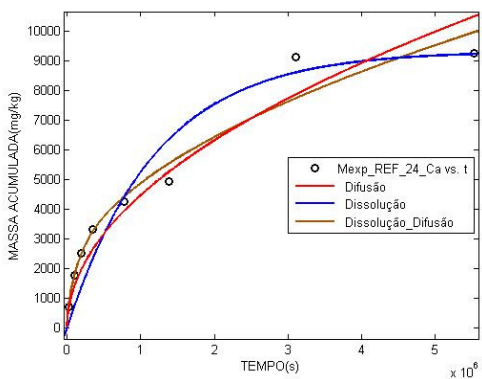
Figura 33: Valores de D_e - 0,15

Após terem sido feitos os ajustes das curvas para as menores dimensões de agregados (<0,15mm e 0,15mm), foram escolhidas as amostras com maior dimensão do agregado. No caso de Schaefer (2007), a dimensão 2,4mm.

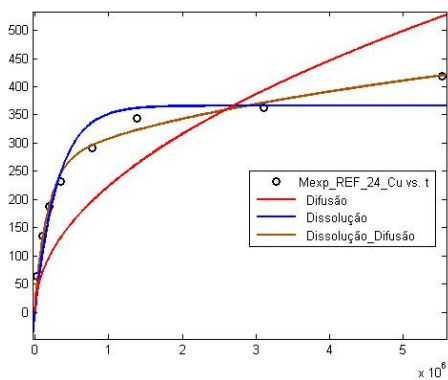
Nas Figuras 34 a 36 se encontram as curvas encontradas para cada modelo e no Apêndice A, se encontram os parâmetros encontrados.



(a)



(b)



(c)

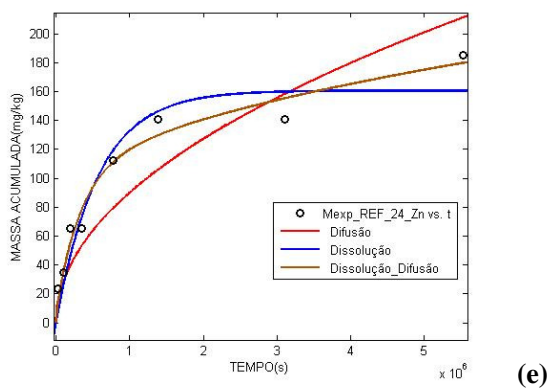
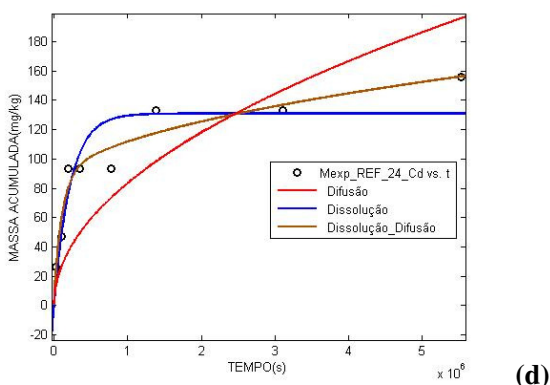
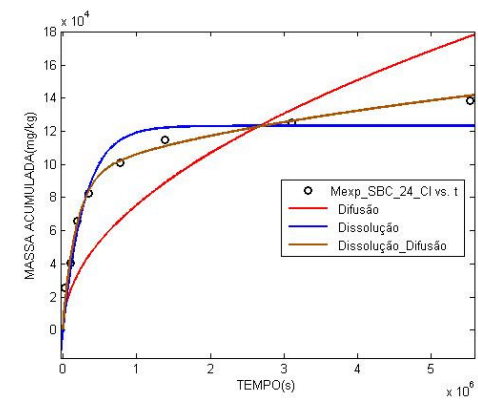
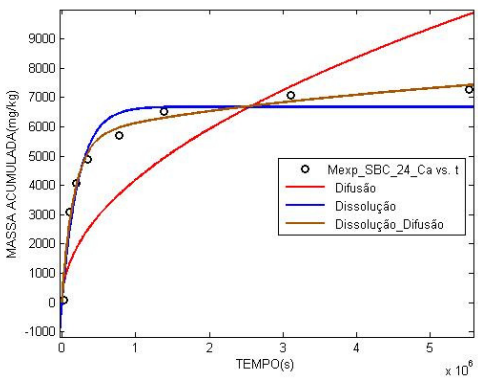


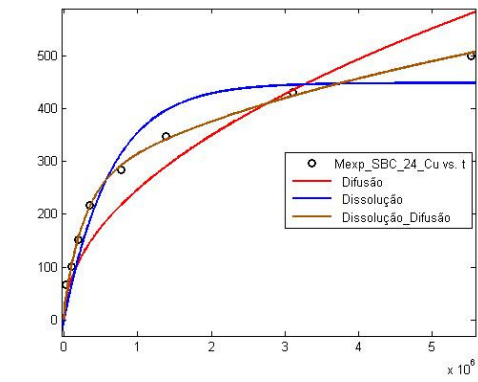
Figura 34: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (REF_2,4) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Zn



(a)



(b)



(c)

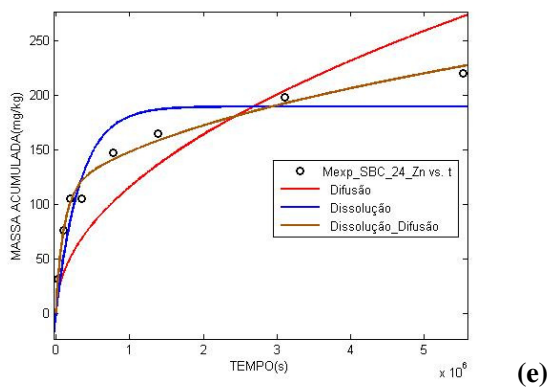
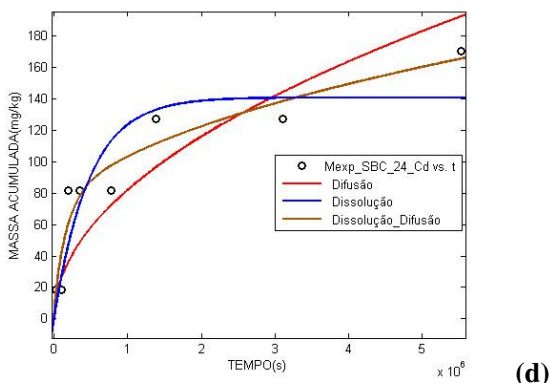
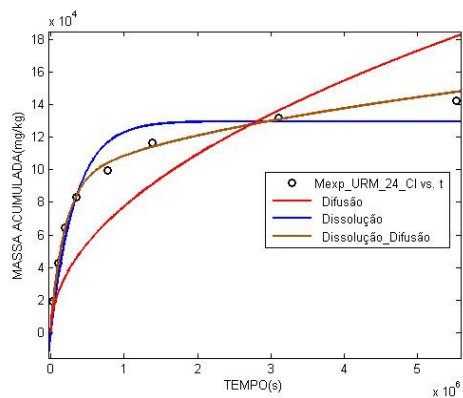
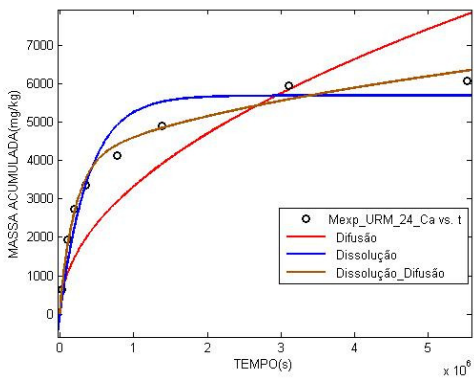


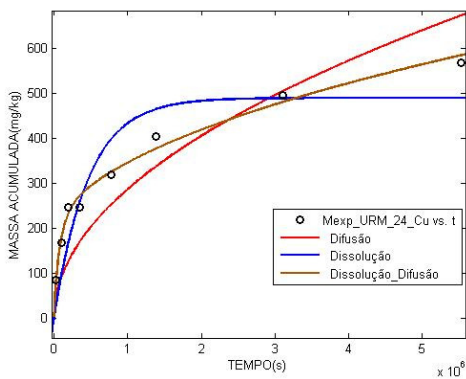
Figura 35: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (SBC_2,4) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Zn



(a)



(b)



(c)

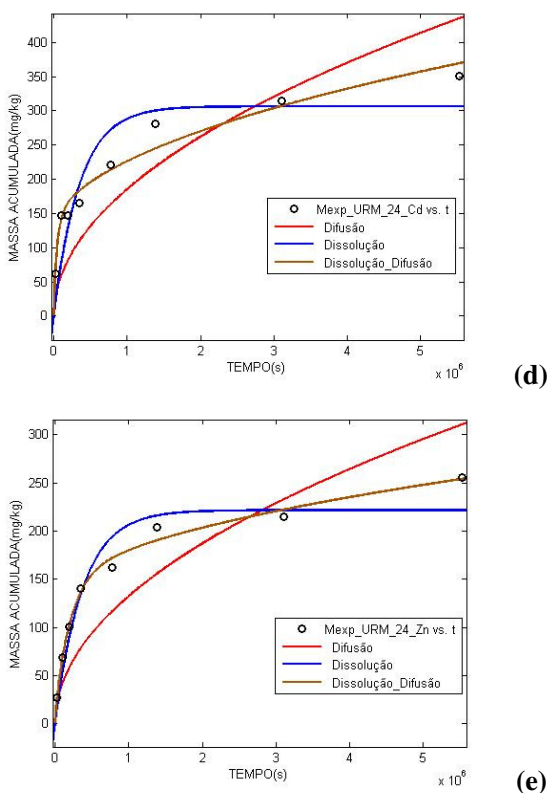


Figura 36: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_2,4) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Zn

Como se pode notar, o aumento do tamanho de agregado não afetou a qualidade das curvas encontradas nem afetou de modo considerável a quantidade de dissolução encontrada.

Na Figura 37 se encontram os valores calculados de pD_e para cada amostra de dimensão 2,4mm. Como pode se notar a tendência de valores maiores para o modelo DD se manteve.

Também todos os valores de pD_e se mantiveram acima de 12,5, sendo classificado como baixa mobilidade.

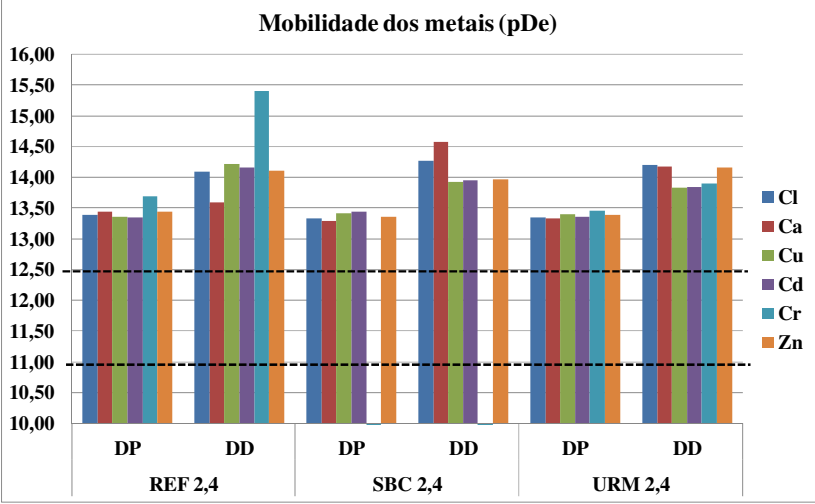


Figura 37: Classificação de mobilidade dos metais – 2,4mm

Outra análise foi feita considerando o C_0 como o valor lixiviado no ensaio de lixiviação (NBR 10005) do agregado reciclado utilizado na confecção das amostras de Schaefer (2007), para os metais Cd, Cr, e Zn (Tabelas 21, 22, 23). O valor da lixiviação em mg/L foi convertido para mg/m³, multiplicando-se este pela relação L/S (igual a 20) e pela densidade do material.

Nas Tabelas 21, 22 e 23, “C” representa o valor lixiviado no ensaio NBR 10005, sendo utilizado como o máximo lixiviável, “c” representa o produto de C_0 e D_e , já apresentado nas análises anteriores. E ainda foi feita uma análise variável de D_e , utilizando esgotamentos variáveis (1 a 100%). Ainda nestas Tabelas se encontram o valor $D_{0,x}$, o qual representa a difusividade de determinado metal em água, o qual serve de parâmetro de referência.

Tabela 21: Valores de D_e considerando C_0 como os valores lixiviados nos ensaio de lixiviação (Cd)

URM 2,4				
Metal		c	C(mg/m³)	D_{0,x}
Cd		0,11	4,86E+05	9,14
C/C₀(%)	fator (C)	C₀	De	pDe
100%	1	4,86E+05	9,89E-12	11,00
67%	1,5	7,29E+05	4,40E-12	11,36
50%	2	9,72E+05	2,47E-12	11,61
40%	2,5	1,21E+06	1,58E-12	11,80
33%	3	1,46E+06	1,10E-12	11,96
29%	3,5	1,70E+06	8,07E-13	12,09
25%	4	1,94E+06	6,18E-13	12,21
10%	10	4,86E+06	9,89E-14	13,00
5%	20	9,72E+06	2,47E-14	13,61
1%	100	4,86E+07	9,89E-16	15,00

Tabela 22: Valores de D_e considerando C_0 como os valores lixiviados nos ensaio de lixiviação (Cr)

URM 2,4				
Metal		c	C(mg/m³)	D_{0,x}
Cr		0,053	4,59E+05	9,23
C/C₀(%)	fator (C)	C₀	De	pDe
100%	1	4,59E+05	2,75E-12	11,56
67%	1,5	6,89E+05	1,22E-12	11,91
50%	2	9,18E+05	6,86E-13	12,16
40%	2,5	1,15E+06	4,39E-13	12,36
33%	3	1,38E+06	3,05E-13	12,52
29%	3,5	1,61E+06	2,24E-13	12,65
25%	4	1,84E+06	1,72E-13	12,77
10%	10	4,59E+06	2,75E-14	13,56
5%	20	9,18E+06	6,86E-15	14,16
1%	100	4,59E+07	2,75E-16	15,56

Tabela 23: Valores de D_e considerando Co como os valores lixiviados nos ensaio de lixiviação(Zn)

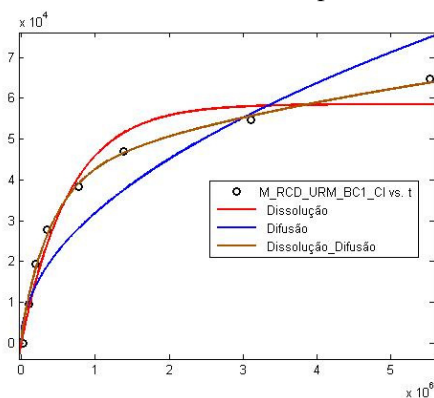
URM 2,4				
Metal		c	C(mg/m³)	D_{0,x}
Zn		0,054	4,40E+05	9,11
C/C₀(%)	fator (C)	C₀	De	pDe
100%	1	4,40E+05	3,16E-12	11,50
67%	1,5	6,60E+05	1,40E-12	11,85
50%	2	8,80E+05	7,89E-13	12,10
40%	2,5	1,10E+06	5,05E-13	12,30
33%	3	1,32E+06	3,51E-13	12,46
29%	3,5	1,54E+06	2,58E-13	12,59
25%	4	1,76E+06	1,97E-13	12,70
10%	10	4,40E+06	3,16E-14	13,50
5%	20	8,80E+06	7,89E-15	14,10
1%	100	4,40E+07	3,16E-16	15,50

Pode-se notar que os valores encontrados de D_e são maiores, este fato pode ser atribuído a não consideração dos metais os quais podem estar presentes e serem lixiviados da própria argamassa.

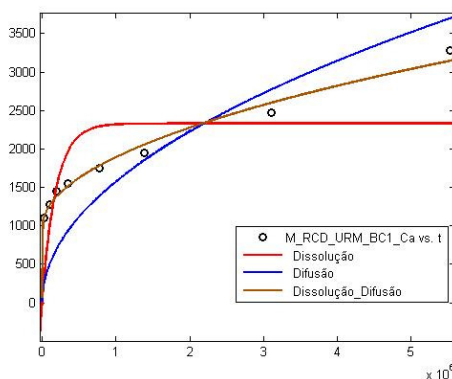
4.3 Resultados dos Modelos da Difusão Pura, Dissolução e combinado de Dissolução e Difusão - Dados de Jacob(2009) - Concretos produzidos com agregados graúdos reciclados

Nas Figuras 38 a 43 se encontram os gráficos dos ajustes realizados. E no Apêndice A, se encontram os ajustes dos dados experimentais aos modelos propostos. Alguns ajustes para alguns metais não foram possíveis devido à falta de dados suficientes que possibilitassem o ajuste.

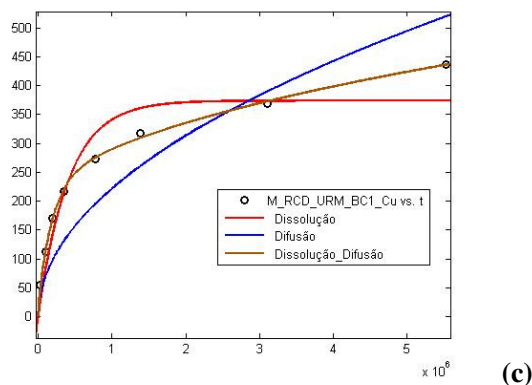
A tendência do modelo de difusão não se adequar bem ao ensaio se confirma também para os agregados graúdos, com exceção de alguns casos como o **Cl** na amostra URM_BC1, e o **Ca** na amostra SBC_B1. O modelo de dissolução/difusão também se confirmou como o mais adequado para os concretos com agregados graúdos reciclados, obtendo os menores valores de RMSE e R^2 próximos a 1.



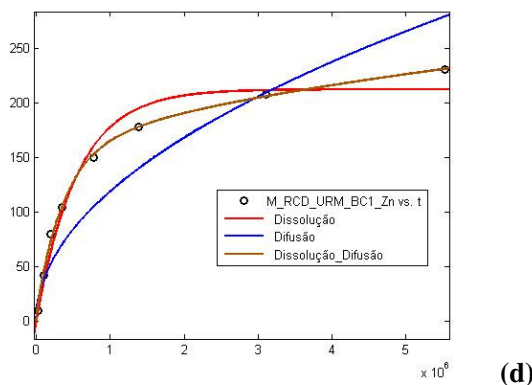
(a)



(b)

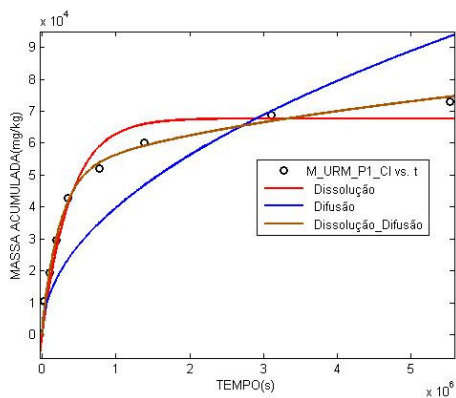


(c)

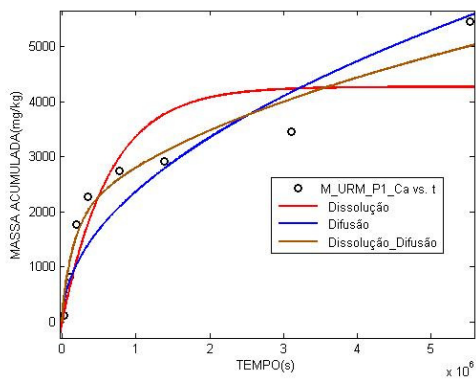


(d)

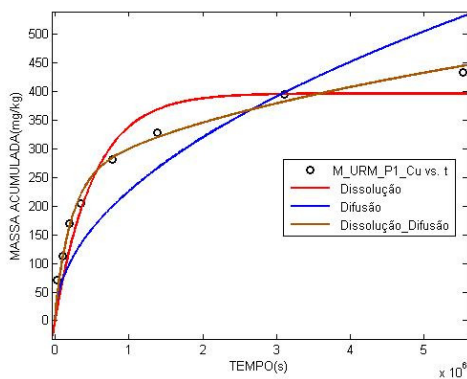
Figura 38: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_BC1) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Zn



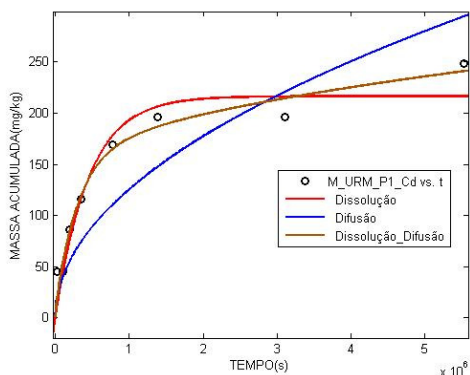
(a)



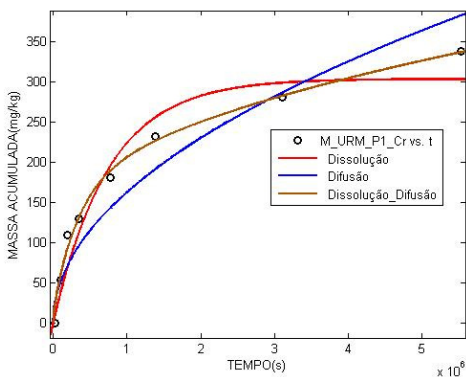
(b)



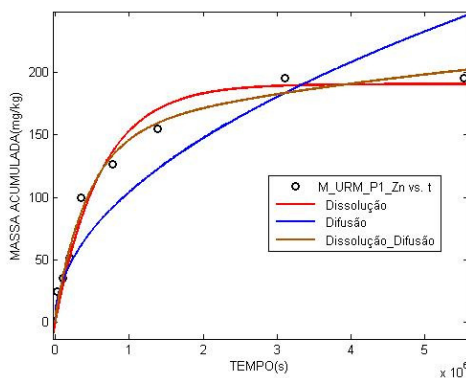
(c)



(d)

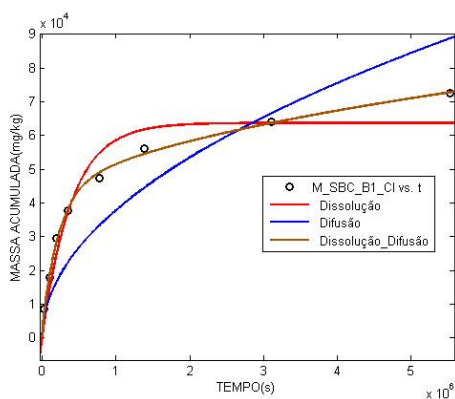


(e)

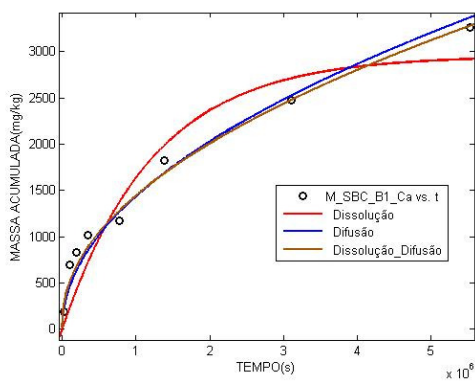


(f)

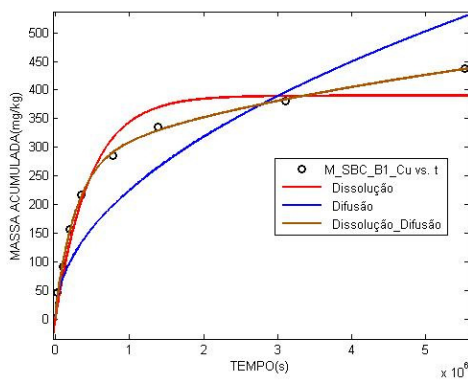
Figura 39: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_P1) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Cr; (f) Zn



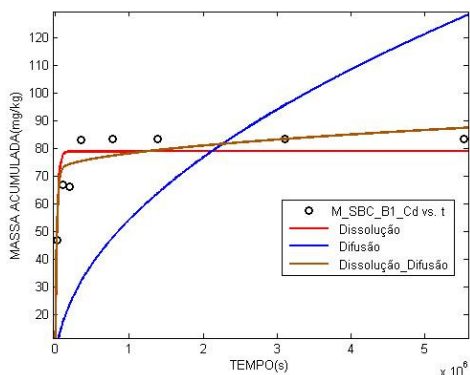
(a)



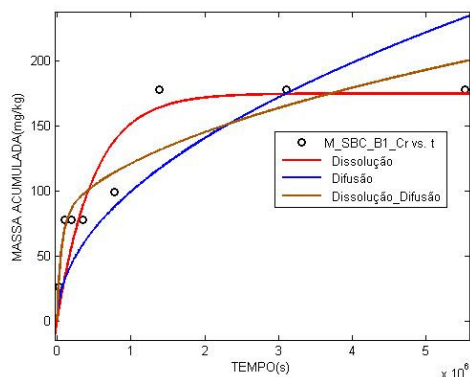
(b)



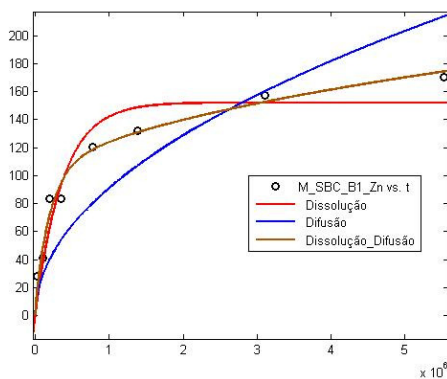
(c)



(d)

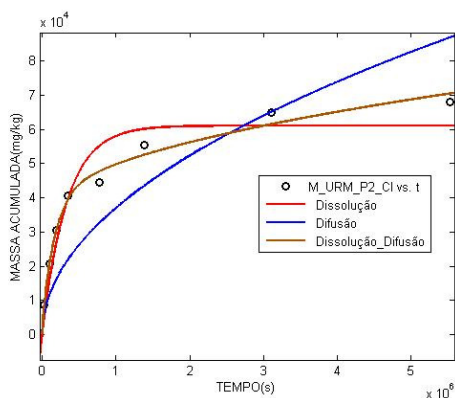


(e)

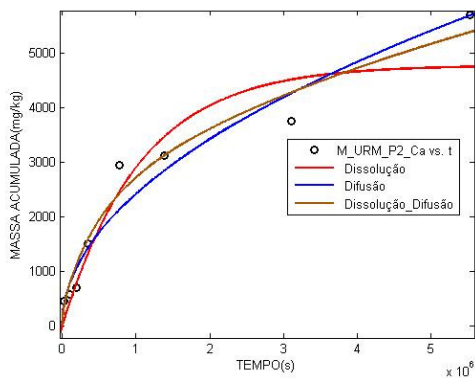


(f)

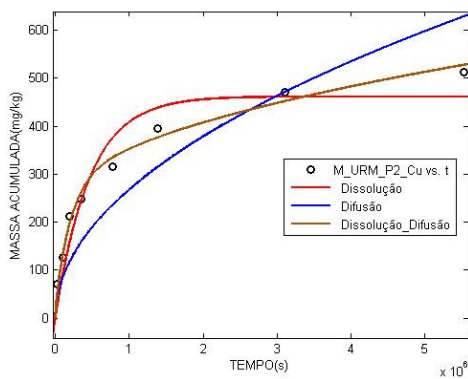
Figura 40: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (SBC_B1) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Cr; (f) Zn



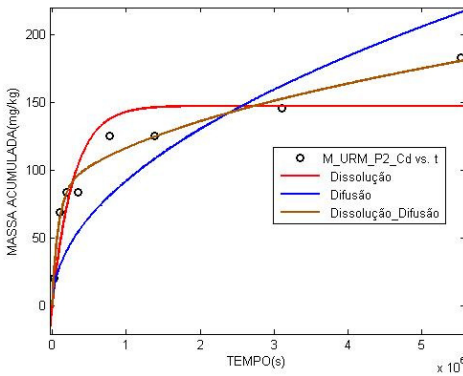
(a)



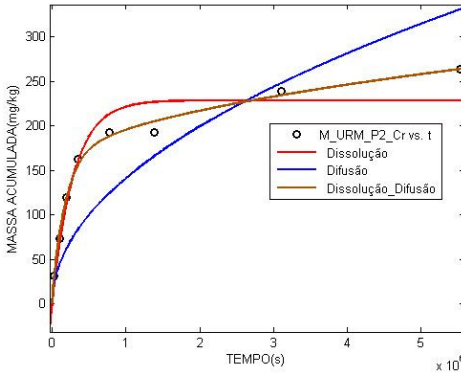
(b)



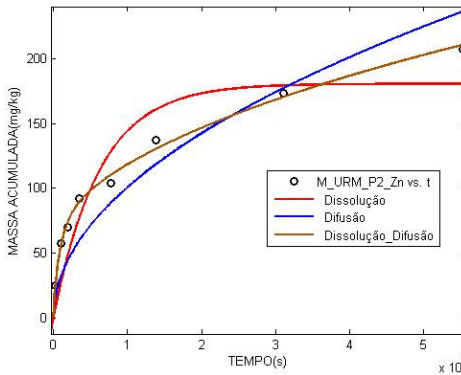
(c)



(d)

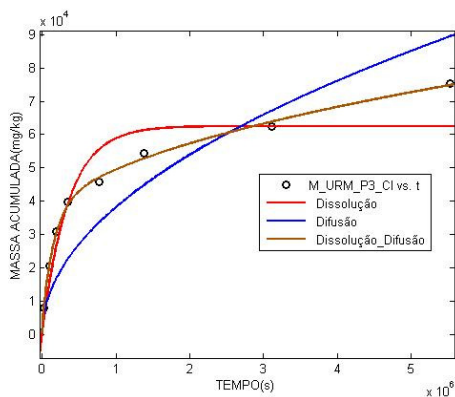


(e)

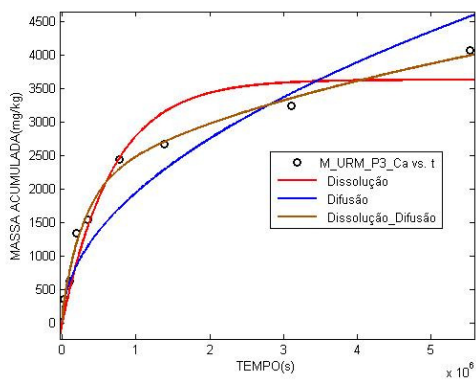


(f)

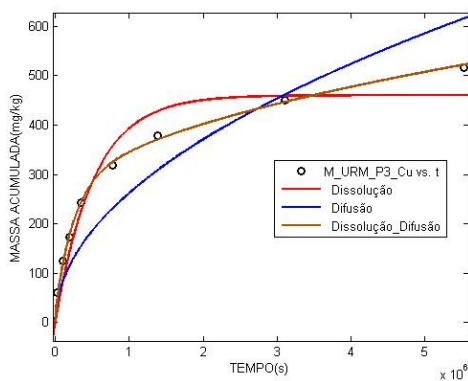
Figura 41: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_P2) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Cr; (f) Zn



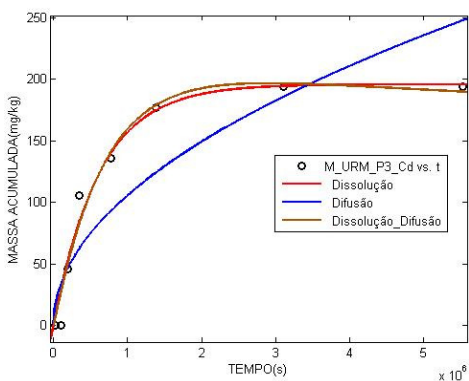
(a)



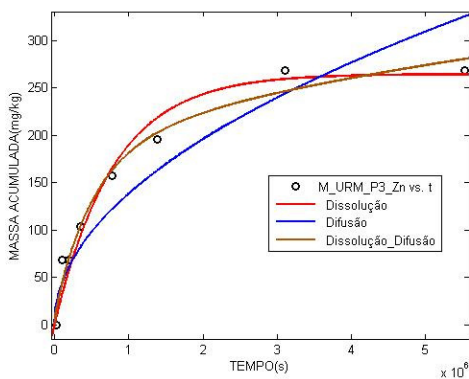
(b)



(c)

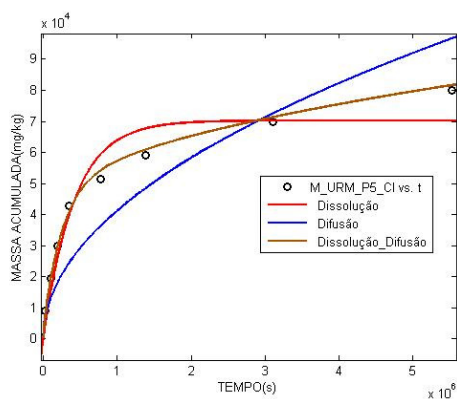


(d)

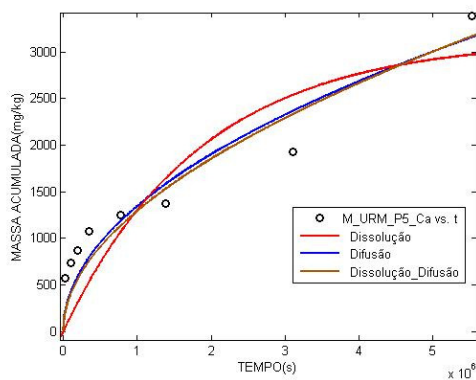


(e)

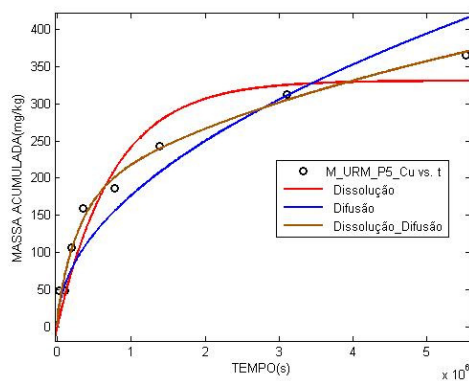
Figura 42: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_P3); (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Zn



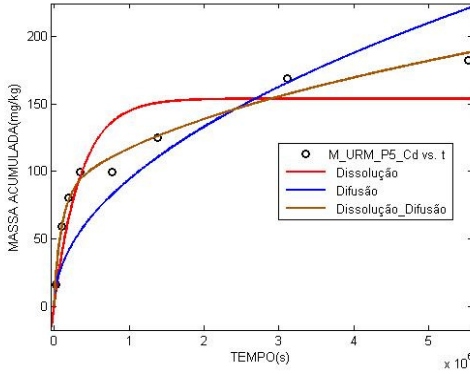
(a)



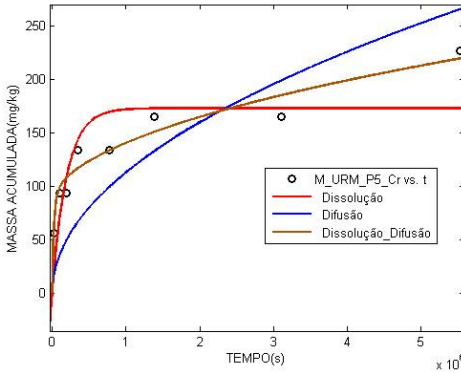
(b)



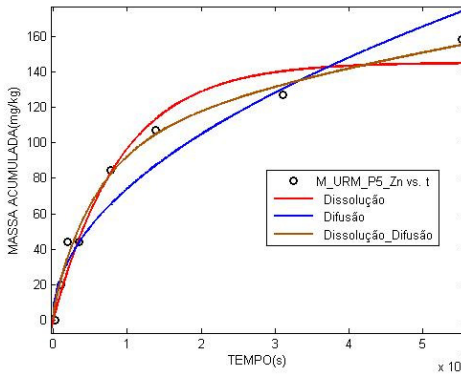
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 43: Curvas experimentais e dos modelos de difusão pura, dissolução e dissolução/difusão (URM_P5) (a)Cl; (b) Ca; (c) Cu; (d) Cd; (e) Cr; (f) Zn

Na Figura 44 se encontram os valores de pD_e calculados pela difusão pura e pela dissolução/difusão, assim como a classificação de mobilidade dos metais nos concretos ensaiados no tanque. Nota-se que a maioria se encontra na faixa de média a baixa mobilidade.

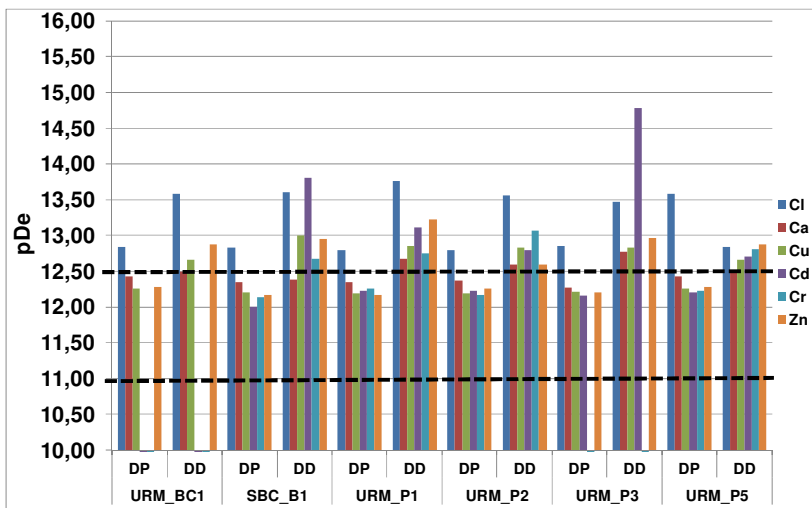


Figura 44: Classificação de mobilidade dos metais (Concretos)

Verificou-se que a mobilidade dos metais nos concretos foi maior do que nas argamassas, provavelmente devido a maior porosidade que os agregados maiores podem oferecer a matriz cimentícia. Cabe ressaltar que os valores de relação água/cimento para as amostras com dimensão de agregado 0,15mm e <0,15mm de Schaefer(2007) chegaram a 1,2. No entanto, estes valores não foram suficientes para proporcionar maior mobilidade aos metais do que nos concretos.

4.4 Importância da dissolução durante o Ensaio de Tanque

Levando em consideração que o modelo de dissolução/difusão foi o que mais se adequou aos resultados experimentais nas duas séries de dados de ensaios de tanque, utilizou-se este modelo para inferir algumas informações a respeito da importância do fenômeno da dissolução no ensaio de tanque.

Considerando que Q_0 é o valor máximo de determinado elemento que poderia sair da matriz cimentícia por dissolução, verificou-se qual a porcentagem que este valor representa da massa acumulada total durante todo o ensaio de tanque (64 dias). As Figuras 45 a 47 trazem estes valores percentuais em cada amostra e metal analisado.

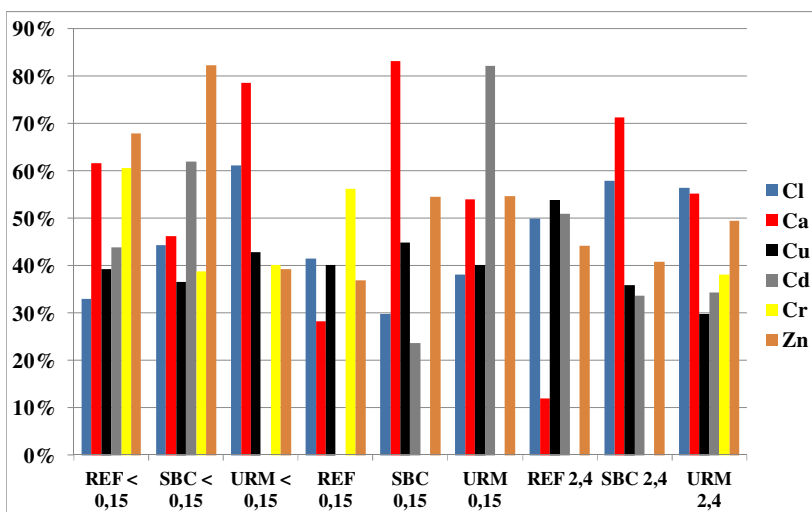


Figura 45: Porcentagem da massa liberada por dissolução na massa total liberada no ensaio de tanque para dados de Schaefer (2007)

Como se pode notar, a dissolução representou para as amostras de argamassas produzidas com RCD (Figura 45), até 83% de toda massa lixiviada para a água durante todo o ensaio.

Percebe-se que o elemento mais liberado por dissolução é o **Ca**, com porcentagens de até 83% do total acumulado durante o ensaio. Esta tendência de grande liberação por dissolução foi constante em todas as amostras. Segundo Kamali (2009), quando em contato com água, íons de cálcio e hidróxido difundem da água do poro da argamassa para a solução externa, envolvendo a dissolução de fases sólidas da matriz. A

portlandita é o primeiro mineral a ser dissolvido, seguido pelos aluminatos e sulfualuminatos hidratados, acompanhados da descalcificação do C-S-H. Deste modo a superfície fica mais porosa e a saída de metais facilitada.

Para o **Cu** e para o **Cl**, este percentual ficou em torno de 40% do total acumulado, sendo constante em todas as amostras. Compostos facilmente solúveis em água incluem **CuCl₂** e **CuCl** (SUZUKI e ONO, 2008).

Para o **Zn** e para o **Cd**, este percentual variou de amostra para amostra, ficando em torno dos 50%. Para o **Pb**, este percentual variou de 43 a 67%. Sabe-se que compostos como o **PbCl₂** podem ser facilmente dissolvidos em água (SUZUKI e ONO, 2008).

Com respeito à relação entre a predominância da dissolução e o tamanho do agregado utilizado nas argamassas, se nota uma leve tendência de maior dissolução para os agregados menores (<0,15 e 0,15mm).

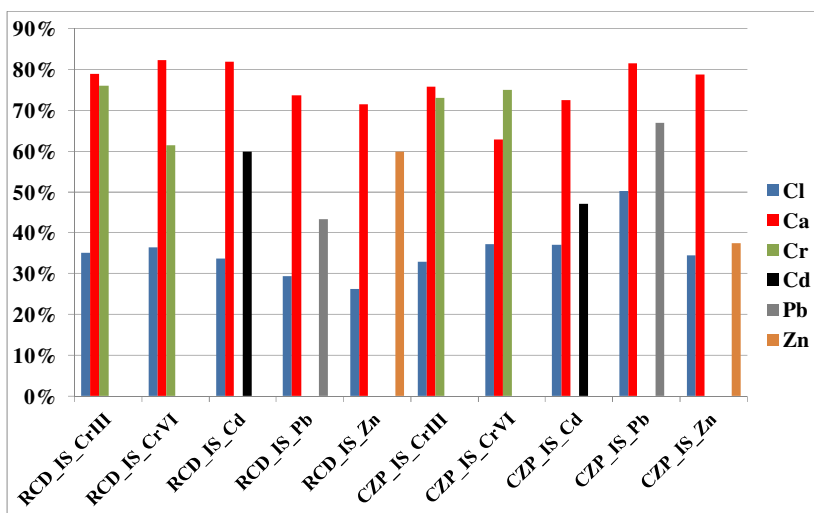


Figura 46: Porcentagem da massa liberada por dissolução na massa total liberada no ensaio de tanque para dados de Mesquita (2008)

Analisando a Figura 46, nota-se que não houve diferença entre o uso de CZP ou RCD na maior liberação por dissolução.

Para as amostras de concretos ensaiadas, o Cálcio apresentou pouca dissolução, com percentagens em torno de 20% do total lixiviado. Este fato poderia ser atribuído ao tempo maior de cura o qual as

amostras de concreto foram submetidas, 7 dias a mais que as amostras de argamassa(Figura 47).

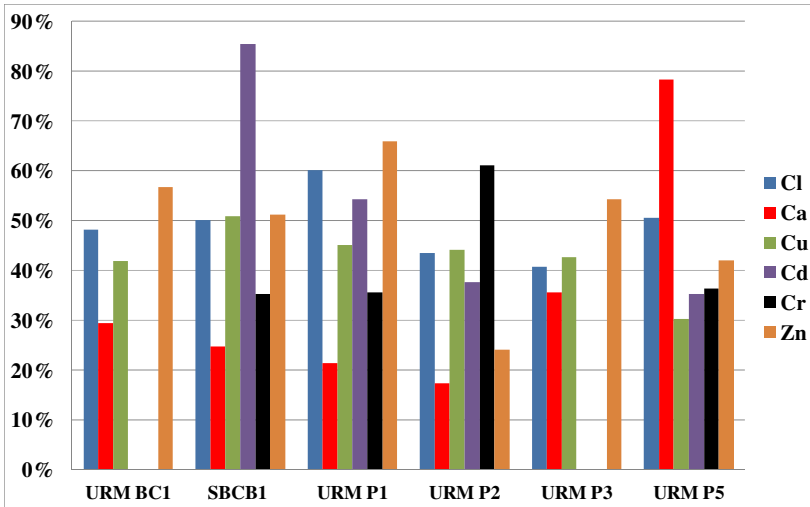


Figura 47: Porcentagem da massa liberada por dissolução na massa total liberada no ensaio de tanque para dados de Jacob (2009)

4.5 Análise multivariável de C_0 e D_e

Considerando que o modelo que mais se adequou aos resultados experimentais foi o de dissolução/difusão, utilizou-se os valores de “ c ” para variar C_0 e obter valores de D_e , ao invés de assumir a retenção de 95%, como foi feito até então. Variou-se o C_0 desde o valor da massa de metal acumulada (C_{acm}) até 100 vezes este valor, isto é, foram considerados cenários de, 1% até 100% de liberação de toda a concentração total disponível para a lixiviação.

$$\text{Sendo } c = \left[2SCo \sqrt{\frac{De}{\pi}} \right], \text{ e isolando-se o coeficiente de}$$

difusão D_e , tem-se que $De = \pi(c / 2SCo)^2$.

Pode-se encontrar nas Tabelas de 24 a 38, valores simulados de D_e correspondentes à variação de C_0 . O fator (C_{acm}) significa o número pelo qual se multiplicou C_{acm} para que este fosse inserido como dado de

entrada, e se obtivessem valores de D_e correspondentes. O valor de difusividade do elemento em água ($D_{0,x}$) também pode ser encontrado nas referidas Tabelas.

Para uma dada amostra e um dado metal, quanto maior a porcentagem liberada, menor será o valor de D_e . Nota-se também que quanto maior o valor de C_0 , menor o valor de D_e , e maior de pD_e .

Cabe ressaltar que quanto maior o valor de pD_e , menor é a mobilidade do metal na matriz. Quando se compara os valores de D_e encontrados nestas análises com os valores de D_e encontrados na bibliografia para materiais cimentícios produzidos com resíduos (KOSSON, 1996; CAI *et al.*, 2003; MALVIYA e CHAUDHARY, 2006), nota-se que estes ficam mais próximos à medida que se considera valores de esgotamento menores, próximos de 1%.

Tabela 24: Valores de C_0 e D_e simulados (Cloro)

RCD_IS_CrVI				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Cl		23,90	1,62E+08	8,69
$C/C_0(\%)$	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	1,62E+08	4,90E-12	11,31
67%	1,5	2,43E+08	2,18E-12	11,66
50%	2	3,23E+08	1,23E-12	11,91
40%	2,5	4,04E+08	7,85E-13	12,11
33%	3	4,85E+08	5,45E-13	12,26
29%	3,5	5,66E+08	4,00E-13	12,40
25%	4	6,47E+08	3,06E-13	12,51
10%	10	1,62E+09	4,90E-14	13,31
5%	20	3,23E+09	1,23E-14	13,91
1%	100	1,62E+10	4,90E-16	15,31

Tabela 25: Valores de C_0 e D_e simulados (Cálcio)

RCD_IS_CrVI				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Ca		0,06	7,87E+06	9,10
C/ C_0 (%)	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	7,87E+06	4,09E-13	12,39
67%	1,5	1,18E+07	1,82E-13	12,74
50%	2	1,57E+07	1,02E-13	12,99
40%	2,5	1,97E+07	6,54E-14	13,18
33%	3	2,36E+07	4,54E-14	13,34
29%	3,5	2,76E+07	3,34E-14	13,48
25%	4	3,15E+07	2,56E-14	13,59
10%	10	7,87E+07	4,09E-15	14,39
5%	20	1,57E+08	1,02E-15	14,99
1%	100	7,87E+08	4,09E-17	16,39

Tabela 26: Valores de C_0 e D_e simulados (Cromo)

RCD_IS_CrVI				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Cr		0,06	7,06E+05	9,23
C/ C_0 (%)	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	7,06E+05	1,69E-12	11,77
67%	1,5	1,06E+06	7,52E-13	12,12
50%	2	1,41E+06	4,23E-13	12,37
40%	2,5	1,77E+06	2,71E-13	12,57
33%	3	2,12E+06	1,88E-13	12,73
29%	3,5	2,47E+06	1,38E-13	12,86
25%	4	2,82E+06	1,06E-13	12,98
10%	10	7,06E+06	1,69E-14	13,77
5%	20	1,41E+07	4,23E-15	14,37
1%	100	7,06E+07	1,69E-16	15,77

Tabela 27: Valores de C_0 e D_e simulados (Cloro)

RCD_IS_Cd				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Cl		24,35	1,68E+08	8,69
$C/C_0(\%)$	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	1,68E+08	4,73E-12	11,33
67%	1,5	2,52E+08	2,10E-12	11,68
50%	2	3,36E+08	1,18E-12	11,93
40%	2,5	4,20E+08	7,56E-13	12,12
33%	3	5,04E+08	5,25E-13	12,28
29%	3,5	5,89E+08	3,86E-13	12,41
25%	4	6,73E+08	2,95E-13	12,53
10%	10	1,68E+09	4,73E-14	13,33
5%	20	3,36E+09	1,18E-14	13,93
1%	100	1,68E+10	4,73E-16	15,33

Tabela 28: Valores de C_0 e D_e simulados (Cálcio)

RCD_IS_Cd				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Ca		0,16	3,67E+06	9,10
$C/C_0(\%)$	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	3,67E+06	4,04E-13	12,39
67%	1,5	5,50E+06	1,80E-13	12,75
50%	2	7,33E+06	1,01E-13	13,00
40%	2,5	9,16E+06	6,47E-14	13,19
33%	3	1,10E+07	4,49E-14	13,35
29%	3,5	1,28E+07	3,30E-14	13,48
25%	4	1,47E+07	2,53E-14	13,60
10%	10	3,67E+07	4,04E-15	14,39
5%	20	7,33E+07	1,01E-15	15,00
1%	100	3,67E+08	4,04E-17	16,39

Tabela 29: Valores de C_0 e D_e simulados (Cádmio)

RCD_IS_Cd				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Cd		0,03	3,57E+05	9,23
C/ C_0 (%)	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	3,57E+05	1,92E-12	11,72
67%	1,5	5,35E+05	8,53E-13	12,07
50%	2	7,13E+05	4,80E-13	12,32
40%	2,5	8,91E+05	3,07E-13	12,51
33%	3	1,07E+06	2,13E-13	12,67
29%	3,5	1,25E+06	1,57E-13	12,80
25%	4	1,43E+06	1,20E-13	12,92
10%	10	3,57E+06	1,92E-14	13,72
5%	20	7,13E+06	4,80E-15	14,32
1%	100	3,57E+07	1,92E-16	15,72

Tabela 30: Valores de C_0 e D_e simulados (Cloro)

RCD_IS_Zn				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Cl		26,14	1,69E+08	8,69
C/ C_0 (%)	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	1,69E+08	5,18E-12	11,29
67%	1,5	2,54E+08	2,30E-12	11,64
50%	2	3,38E+08	1,30E-12	11,89
40%	2,5	4,23E+08	8,29E-13	12,08
33%	3	5,07E+08	5,76E-13	12,24
29%	3,5	5,92E+08	4,23E-13	12,37
25%	4	6,76E+08	3,24E-13	12,49
10%	10	1,69E+09	5,18E-14	13,29
5%	20	3,38E+09	1,30E-14	13,89
1%	100	1,69E+10	5,18E-16	15,29

Tabela 31: Valores de C_0 e D_e simulados (Zinco)

RCD_IS_Zn				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Zn		0,04	4,66E+05	9,11
$C/C_0(\%)$	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	4,66E+05	1,68E-12	11,78
67%	1,5	6,99E+05	7,45E-13	12,13
50%	2	9,32E+05	4,19E-13	12,38
40%	2,5	1,17E+06	2,68E-13	12,57
33%	3	1,40E+06	1,86E-13	12,73
29%	3,5	1,63E+06	1,37E-13	12,86
25%	4	1,86E+06	1,05E-13	12,98
10%	10	4,66E+06	1,68E-14	13,78
5%	20	9,32E+06	4,19E-15	14,38
1%	100	4,66E+07	1,68E-16	15,78

Tabela 32: Valores de C_0 e D_e simulados (Cálcio)

RCD_IS_Zn				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Ca		0,71	9,62E+06	9,10
$C/C_0(\%)$	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	9,62E+06	1,19E-12	11,92
67%	1,5	1,44E+07	5,30E-13	12,28
50%	2	1,92E+07	2,98E-13	12,53
40%	2,5	2,41E+07	1,91E-13	12,72
33%	3	2,89E+07	1,33E-13	12,88
29%	3,5	3,37E+07	9,74E-14	13,01
25%	4	3,85E+07	7,46E-14	13,13
10%	10	9,62E+07	1,19E-14	13,92
5%	20	1,92E+08	2,98E-15	14,53
1%	100	9,62E+08	1,19E-16	15,92

Tabela 33: Valores de C_0 e D_e simulados (Cloro)

RCD_IS_Pb				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Cl		30,51	1,88E+08	8,69
C/ $C_{0(%)}$	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	1,88E+08	5,52E-12	11,26
67%	1,5	2,81E+08	2,45E-12	11,61
50%	2	3,75E+08	1,38E-12	11,86
40%	2,5	4,69E+08	8,83E-13	12,05
33%	3	5,63E+08	6,13E-13	12,21
29%	3,5	6,57E+08	4,51E-13	12,35
25%	4	7,50E+08	3,45E-13	12,46
10%	10	1,88E+09	5,52E-14	13,26
5%	20	3,75E+09	1,38E-14	13,86
1%	100	1,88E+10	5,52E-16	15,26

Tabela 34: Valores de C_0 e D_e simulados (Cálcio)

RCD_IS_Pb				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Ca		0,56	8,59E+06	9,10
C/ $C_{0(%)}$	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	8,59E+06	8,93E-13	12,05
67%	1,5	1,29E+07	3,97E-13	12,40
50%	2	1,72E+07	2,23E-13	12,65
40%	2,5	2,15E+07	1,43E-13	12,84
33%	3	2,58E+07	9,92E-14	13,00
29%	3,5	3,00E+07	7,29E-14	13,14
25%	4	3,43E+07	5,58E-14	13,25
10%	10	8,59E+07	8,93E-15	14,05
5%	20	1,72E+08	2,23E-15	14,65
1%	100	8,59E+08	8,93E-17	16,05

Tabela 35: Valores de C_0 e D_e simulados (Chumbo)

RCD_IS_Pb				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Pb		0,08	6,00E+05	9,02
C/ $C_0(\%)$	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	6,00E+05	3,82E-12	11,42
67%	1,5	9,00E+05	1,70E-12	11,77
50%	2	1,20E+06	9,56E-13	12,02
40%	2,5	1,50E+06	6,12E-13	12,21
33%	3	1,80E+06	4,25E-13	12,37
29%	3,5	2,10E+06	3,12E-13	12,51
25%	4	2,40E+06	2,39E-13	12,62
10%	10	6,00E+06	3,82E-14	13,42
5%	20	1,20E+07	9,56E-15	14,02
1%	100	6,00E+07	3,82E-16	15,42

Tabela 36: Valores de C_0 e D_e simulados (Cloro)

RCD_IS_CrIII				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Cl		21,29	1,06E+08	8,69
C/ $C_0(\%)$	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	1,06E+08	5,02E-12	11,30
67%	1,5	1,59E+08	2,23E-12	11,65
50%	2	2,12E+08	1,26E-12	11,90
40%	2,5	2,65E+08	8,04E-13	12,09
33%	3	3,18E+08	5,58E-13	12,25
29%	3,5	3,71E+08	4,10E-13	12,39
25%	4	4,24E+08	3,14E-13	12,50
10%	10	1,06E+09	5,02E-14	13,30
5%	20	2,12E+09	1,26E-14	13,90
1%	100	1,06E+10	5,02E-16	15,30

Tabela 37: Valores de C_0 e D_e simulados (Cálcio)

RCD_IS_CrIII				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Ca		0,28	4,09E+06	9,10
C/C_0(%)	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	4,09E+06	5,74E-13	12,24
67%	1,5	6,14E+06	2,55E-13	12,59
50%	2	8,18E+06	1,43E-13	12,84
40%	2,5	1,02E+07	9,18E-14	13,04
33%	3	1,23E+07	6,37E-14	13,20
29%	3,5	1,43E+07	4,68E-14	13,33
25%	4	1,64E+07	3,58E-14	13,45
10%	10	4,09E+07	5,74E-15	14,24
5%	20	8,18E+07	1,43E-15	14,84
1%	100	4,09E+08	5,74E-17	16,24

Tabela 38: Valores de C_0 e D_e simulados (Cromo)

RCD_IS_CrIII				
Metal		c	$C_{acm}(mg/m^3)$	$D_{0,x}$
Cr		0,02	3,21E+05	9,23
C/C_0(%)	fator (C_{acm})	C_0	De	pDe
100%	1	3,21E+05	4,52E-13	12,34
67%	1,5	4,82E+05	2,01E-13	12,70
50%	2	6,43E+05	1,13E-13	12,95
40%	2,5	8,04E+05	7,23E-14	13,14
33%	3	9,64E+05	5,02E-14	13,30
29%	3,5	1,13E+06	3,69E-14	13,43
25%	4	1,29E+06	2,83E-14	13,55
10%	10	3,21E+06	4,52E-15	14,34
5%	20	6,43E+06	1,13E-15	14,95
1%	100	3,21E+07	4,52E-17	16,34

A Tabela 39 traz alguns valores típicos de coeficientes de difusão e tortuosidade em alguns materiais cimentícios produzidos com diferentes resíduos. Além disso, esta traz os valores de difusividade ($D_{0,x}$) de cada metal em água, os quais também podem ser obtidos em tabelas físico-químicas.

Tabela 39: Valores típicos de tortuosidade e coeficiente de difusão para cinza pesada, cinza volante, e produtos com incorporação de resíduos de usinas de combustão de RSU

	$D_{o,x}$	Cinza Pesada	Cinza Combinada	Cinza pesada em blocos de pavimento de concreto
Tortuosidade (-)	-	23	24	36
Coeficiente de difusão $\log D_e (m^2/s)$				
As	9,04	ND	ND	11,1
Ba	9,7	12,3	12,1	3,9
Ca	9,1	12,7	12,8	14,1
Cd	9,14	>15	>15	>14
Cl	8,69	10,5	10,5	12,2
Cr	9,23	11,7	10,4	>13
Cu	9,11	>14,7	14,6	13,6
K	8,71	10,1	10,2	10,4
Mg	9,04	>14,7	15	ND
Mo	9	ND	ND	12,8
Na	8,88	10,2	10,3	10,4
Pb	9,02	16,2	16,3	16,4
Zn	9,11	15,7	16	16,1

ND, não disponível
(1996)

Fonte: Adaptada de KOSSON

4.6 Análise de D_e considerando valores de C_0 variáveis com o tempo

Foi feita uma simulação do ensaio de tanque considerando cada etapa (renovações) um ensaio independente mudando somente o C_0 para cada etapa, isto é, à medida que o tempo passa, o C_0 vai se esgotando (C_0 diminuído do valor lixiviado em cada etapa) e aplicando o modelo de dissolução/difusão. Neste caso o C_0 inicial foi também assumido com retenção de 95%.

Nas tabelas 40, 41 e 42 se encontram estas simulações para a amostra RCD_Is_CrIII, para os metais Cl, Ca e Cr.

Tabela 40: Valores simulados de C_0 e D_e – Cromo (C_0 variável)

RCD IS CrIII			
Metal	c	$C_0(\text{mg/m}^3)$	$D_{0,x}$
Cr	0,02	6,43E+06	9,23
t(s)	C_0	D_e	pDe
21600	6,43E+06	1,13E-15	14,95
108000	6,40E+06	1,14E-15	14,94
194400	6,38E+06	1,15E-15	14,94
345600	6,34E+06	1,16E-15	14,94
777600	6,22E+06	1,21E-15	14,92
1382400	6,16E+06	1,23E-15	14,91
3110400	6,16E+06	1,23E-15	14,91
5529600	6,11E+06	1,25E-15	14,90

Tabela 41: Valores simulados de C_0 e D_e - Cálcio (C_0 variável)

RCD_IS_CrIII			
Metal	c	$C_0(\text{mg/m}^3)$	$D_{0,x}$
Ca	0,28	8,18E+07	9,10
t(s)	C_0	De	pDe
21600	8,18E+07	1,43E-15	14,84
108000	8,00E+07	1,50E-15	14,82
194400	7,97E+07	1,51E-15	14,82
345600	7,91E+07	1,54E-15	14,81
777600	7,82E+07	1,57E-15	14,80
1382400	7,79E+07	1,58E-15	14,80
3110400	7,79E+07	1,58E-15	14,80
5529600	7,77E+07	1,59E-15	14,80

Tabela 42: Valores simulados de C_0 e D_e - Cloro (C_0 variável)

RCD_IS_CrIII			
Metal	c	$C_0(\text{mg/m}^3)$	$D_{0,x}$
Cl	21,29	2,12E+09	8,69
t(s)	C_0	De	pDe
21600	2,12E+09	1,26E-14	13,90
108000	2,09E+09	1,29E-14	13,89
194400	2,08E+09	1,31E-14	13,88
345600	2,07E+09	1,32E-14	13,88
777600	2,06E+09	1,33E-14	13,88
1382400	2,05E+09	1,35E-14	13,87
3110400	2,03E+09	1,37E-14	13,86
5529600	2,01E+09	1,39E-14	13,86

Percebe-se que os valores de D_e não mudam muito ao longo do ensaio, confirmando que é possível assumir o D_e como constante nas equações da difusão pura e do modelo combinado de dissolução/difusão.

4.7 Proposições de alteração no protocolo de ensaio de tanque

Como se pôde notar ao longo deste trabalho, os ensaios de lixiviação para amostras monolíticas levam tempo e requerem aparato laboratorial. O mercado exige rapidez, e testes que sejam cada vez mais simples e que permitam a rápida avaliação ambiental dos resíduos a serem utilizados como materiais de construção seriam de grande importância para o aumento da reutilização destes materiais.

Deste modo algumas proposições serão feitas no sentido de diminuir o tempo de ensaio e aumentar a precisão dos resultados encontrados através do ensaio de tanque.

Levando em consideração a grande importância do fenômeno de dissolução durante o ensaio de tanque, e o quanto este fenômeno pode influenciar os resultados do cálculo de D_e , seria interessante diminuir a influência que este pode ter nos resultados finais de D_e . Ora, se apenas após o término do fenômeno de dissolução começa a difusão a tomar conta do ensaio, então as extrações poderiam ocorrer somente após este período, diminuindo a mão de obra do ensaio.

Novos estudos poderiam ser realizados no intuito de criar procedimentos para apressar este o fenômeno de dissolução, o qual pode levar até 16 dias utilizando-se os procedimentos atuais da norma NEN 7375(2004).

Além disso, sabe-se que a difusão é o fenômeno mais importante no estudo da lixiviação de componentes em matrizes cimentícias no longo prazo. Assim, quanto mais pontos forem obtidos no ensaio de tanque com os elementos sofrendo difusão, maior a confiabilidade do valor de D_e que será obtido.

Além da mudança de protocolo em si, isto é, procedimentos para acelerar o *surface wash-off* ou dissolução de componentes da superfície, uma abordagem computacional com relação ao cálculo de D_e parece mais rápida, mais precisa e menos trabalhosa.

A Figura 48 traz a demarcação do fenômeno de dissolução e difusão para uma amostra de concreto em ensaio de tanque. Pode-se notar que no início do ensaio há uma rápida mobilidade do elemento, seguida da estabilização da cinética de liberação, quando o fenômeno da difusão prevalece.

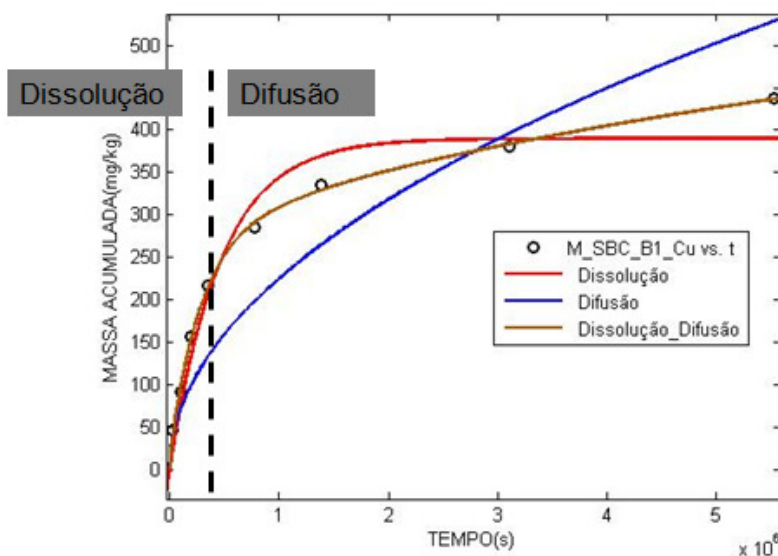


Figura 48: Demarcação da atuação da dissolução e da difusão durante o ensaio de tanque

5 CONCLUSÕES

Dentre os modelos de lixiviação utilizados nas análises, o modelo combinado de dissolução e difusão, proposto por Suzuki e Ono (2008) demonstrou ser o mais adequado para o Cu, Ca, Cl, Cd, Zn e Pb nas matrizes cimentícias estudadas.

O modelo de difusão pura demonstrou não ser adequado à previsão da lixiviação no longo prazo por não levar em consideração os fenômenos de dissolução que acontecem no início do ensaio de tanque.

O fenômeno da dissolução dos metais na água demonstrou ter papel importante no ensaio de tanque, representando até 83% de todo Ca, até 50% do Zn e do Cd, e até 67% do Pb, liberado durante o ensaio de tanque. Portanto, este fenômeno deve ser sempre considerado no cálculo de D_e , sob pena de serem obtidos valores superestimados de D_e .

O modelo de dissolução demonstrou ser adequado para o Ca, por este ter sua liberação bastante acentuada apenas no início do ensaio e depois estabilizar com o tempo.

Utilizando um modelo no qual considerou o esgotamento do metal na amostra, o D_e médio se mostrou constante, validando a hipótese de que D_e é constante durante o ensaio de tanque.

Utilizando como o máximo lixiviável (C_0), os valores do ensaio da NBR 10005, os valores encontrados de D_e foram menores, este fato pode ser atribuído a não consideração dos metais os quais podem estar presentes e serem lixiviados da própria argamassa.

Os valores calculados de D_e se aproximam dos valores da bibliografia quando se consideram esgotamentos cada vez menores, próximos a 1%.

Os valores de pD_e encontrados para as amostras de argamassas e concretos produzidos com agregados reciclados se enquadraram em baixa e média mobilidade.

Com respeito à relação entre a predominância da dissolução e o tamanho do agregado utilizado nas argamassas, se nota uma leve tendência de maior dissolução para os agregados menores (<0,15 e 0,15mm).

Não houve diferença entre o uso de CZP ou RCD na maior liberação por dissolução.

Para as amostras de concretos ensaiadas, o Ca apresentou pouca dissolução, com porcentagens em torno de 20% do total lixiviado. Este fato poderia ser atribuído ao tempo maior de cura o qual as amostras de concreto foram submetidas, 7 dias a mais que as amostras de argamassa.

Verificou-se que a mobilidade dos metais nos concretos foi maior do que nas argamassas, provavelmente devido a maior porosidade que os agregados graúdos reciclados podem oferecer à matriz cimentícia produzida com estes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004 - Resíduos sólidos - Classificação, Rio de Janeiro, 2004

_____. NBR 10005 – Lixiviação de resíduos - Procedimento, Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 10006 – Solubilização de resíduos - Procedimento, Rio de Janeiro, 2004.

ANGULO, S. C. Characterization and recyclability of construction and demolition waste in Brazil. In: Fifth International Conference on the Environmental and Technical implication with alternative materials, 2003b, San Sebastian. Proceedings. ISCOWA. P.209-218.

ANGULO, S. C.; JOHN, V. M. Requisitos para a execução de aterros de resíduos de construção e demolição. São Paulo, EPUSP, 2006.

BARNA, R.; SANCHEZ, F.; MOSZKOWICZ, P.; MEHU, J. Leaching behavior of pollutants in stabilized/solidified wastes. Journal of Hazardous Materials, v. 52, p. 287 – 310, 1997.

BIO Intelligence Service (2011). *Study on the management of construction and demolition waste in the EU: Final report for the European Commission*. Retirado de http://www.eusmr.eu/cdw/docs/BIO_Construction%20and%20Demolition%20Waste_Final%20report_09022011.pdf Acessado em julho de 2012.

CAI, Z; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, T. H. Re-use of stabilized flue gas ashes from solid waste incineration in cement-treated base layers for pavements. Waste Management Research 2003: 21: 42–53

CHEN, Q.Y.; TYRER, M.; HILLS, C.D.; YANG, X.M.; CAREY, P..

Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. Waste Management 29 (2009) 390–403

CRANK, J. The mathematics of diffusion, 2nd edition, Oxford, Clarendon Press, 1975, 414 pgs.

DE WINDT, L.; Bradredine, R.. Modeling of long-term dynamic leaching tests applied to solidified/stabilised waste. Waste Management 27 (11) (2007) 1638-1647

DELAY, M. et al. Comparison of leaching tests to determine and quantify the release of inorganic contaminants in demolition waste. Waste Management, 2006 Germany 2006. p.1-8.

DERMATAS D., MOON D.H., MENOUNOU N., MENG X., HIRES R. (2004) An evaluation of arsenic release from monolithic solids using

- a modified semi-dynamic leaching test. *Journal of Hazardous materials* B116, 25–38
- EA NEN 7371, (2004). Leaching characteristics of granular building and waste materials. The determination of the availability of inorganic components for leaching: The maximum availability leaching test. Environment Agency, UK.
- EA NEN 7375, (2004). Leaching Characteristics of Moulded or Monolithic Building and Waste Materials Determination of Leaching of Inorganic Components with the Diffusion Test. “The Tank Test”. Environment Agency, UK.
- FONTEBOA, B.G.; ABELLA, F.M. Shear strength of recycled concrete beams, *Concrete Building Materials*, Elsevier. Spain, 2006.
- GIERGICZNY, Z.; KRÓL, A. Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. *Journal of Hazardous Materials*, 2008
- GINEYS, N.; AOUAD, G.; DAMIDOT, D. Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts. *Cement & Concrete Composites* 32 (2010) 563–570
- GOLLMAN, M. A. C.; SILVA, M. M.; MASUERO, A. B.; SANTOS, J.H.Z. Stabilization and solidification of Pb in cement matrices. *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 507–514
- GROOT, G.J. DE, VAN DER SLOOT, H.A., in: T.M. Gilliam, C.C. Wiles (Eds.), *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, vol. 2, ASTM STP 1123, ASTM, PA, 1992, p. 149
- HABIB, M. A.; BAHADUR, N.; MAHMOOD, A.; ISLAM, M.A. Immobilization of heavy metals in cementitious matrices. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2011
- HASHEM, F.S.; AMIN, M.S.; HEKAL, E.E. Stabilization of Cu (II) wastes by C_3S hydrated matrix. *Construction and Building Materials* 25 (2011) 3278-3282
- HILLIER, S. R.; SANGHA, C. M.; PLUNKETT, B. A.; WALDEN, P. J. Long-Term leaching of toxic trace metals from Portland cement concrete. *Cement and Concrete Research*, pages 515-521, 1999.
- IMYIM, A. Méthodologie d'évaluation environnemental des déchets stabilisés/ solidifiés par liants hydrauliques. Thèse de doctorat. Institut National de Sciences Appliquées de Lyon, 2000.
- JACOB, J. S. Estudo da lixiviação de metais pesados em concretos produzidos com agregados reciclados de RCD. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Civil, UFSC, 2009.

- KAMALI, S.; Bernard F.; Prince, W.; Computer modelling of tritiated water diffusion test for cement based materials Computational Materials Science 45 (2009) 528–535
- KOSSON, D.S., van der SLOOT, H.A.; EIGHMY, T.T. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. Journal of Hazardous Materials 47 (1996) 43-75
- KUNDU, S.; GUPTA, A.K. Immobilization and leaching characteristics of arsenic from cement and/or lime solidified/stabilized spent adsorbent containing arsenic. Journal of Hazardous Materials 153, pág. 434–443, 2008.
- LIMA, J. A. P.; JOHN, V. M.; ZANTA, V. M..Teores de metais pesados em resíduos de construção em Salvador/BA, Brasil. In: Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, ENTAC, 2008.
- MALVIYA, R.; CHAUDHARY, R. Evaluation of leaching characteristics and environmental compatibility of solidified/stabilized industrial waste. Waste management, volume 8, pages 78-87, 2006.
- MARTENS, E.; JACQUES, D.; VAN GERVEN, T.; WANG, L.; MALLANTS, D. Geochemical modeling of leaching of ca, mg, al, and pb from cementitious waste forms. Cement and concrete research, 2010
- MESQUITA, L. P. Avaliação da Fixação de Metais Pesados em Matrizes Cimentícias. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Civil. Florianópolis, 2008.
- MOUDILOU, E. Cinetiques et mecanismes de relargage des metaux lourds presents en traces dans les matrices cimentaires. Thèse de doctorat. Université D'Orleans, 2000
- NNI, NEN 7345, Determination of Leaching From Monolithic Construction Materials and Waste Materials by Means of a Diffusion Test, NNI, Amsterdam, 1995.
- PARK, C. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using cementitious materials. Cement and Concrete research 30(2000) 429-435
- PARK, J.; BATCHELOR, B. A multi-component numerical leach model coupled with a general chemical speciation code. Water Resources. 36, 156-166, 2002
- PINTO, T. Gestão ambiental de resíduos da construção civil: a experiência do Sinduscon-SP. Publicação Sinduscon-SP. 2005.

POON C.S and CHEN, Z.Q. (1999), Comparison of the Characteristics of Flow-through and Flow-around Leaching Tests of Solidified Heavy Metal Wastes. *Chemosphere*, Vol. 38, No. 3, pp. 663-680.

RAHMAN, R.O. A.; ZAKI, A.A. Comparative study of leaching conceptual models: Cs leaching from different ILW cement based matrices *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 722– 736, 2011.

REVISTA GERAÇÃO SUSTENTÁVEL. Construção Civil Precisa Rever a Geração de Resíduos. Disponível em <http://geracaosustentavel.com.br/2011/09/03/1295/>
Acessado em julho de 2012

ROUSSAT, N.; MÉHU, J.; ABDELGHAFOR, M., BRULA P. Leaching behaviour of hazardous demolition waste. *Waste Management* (2007) doi:10.1016/j.wasman.2007.10.019

SANI, D.; MORICONI, G.; CORINALDESI V. Leaching and mechanical behaviour of concrete manufactured with recycled aggregates. *Waste Management*, pages 177- 182, 2005.

SARDÁ, M. C. Diagnóstico do entulho gerado na cidade de Blumenau - SC: potencialidades de uso em obras públicas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis, SC. 2003.

SCHAEFER, C. O. Avaliação dos metais pesados presentes nos agregados reciclados de resíduos da construção e demolição (RCD) e influência no potencial de lixiviação de matrizes cimentícias. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Civil. Florianópolis, 2007.

SCHIOPU, N.; TIRUTA-BARNA, L.; JAYRA E.; MÉHUE J.; MOSZKOWICZ, P. Modelling and simulation of concrete leaching under outdoor exposure conditions. *Science of the total environment* vol. 407(2009) p.1613-1630

SINGH, T. S.; PANT, K.K. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using Portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, B131, pages 29–36, 2006.

SLOOT, H. A.; COMANS, R. N.J.; HJELMAR, O. Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *The science of the Total Environment*, volume 178, pages 111-126, 1996.

SUZUKI K.; ONO Y. Leaching characteristics of Stabilized/solidified fly ash generated from ash-melting plant. *Chemosphere* 71 (2008) 922– 932.

TAM, V. W.Y., Microstructural analysis of recycled aggregate concrete produced from two-stage mixing approach. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1195– 1203

TIRUTA-BARNA, L. Using PHREEQC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 157, Issues 2-3, 15 September 2008, Pages 525-533

TITS, J; JAKOB, A.; WIELAND, E.; SPIELER, P; Diffusion of tritiated water and Na through non-degraded hardened cement pastes. *J. Contam. Hydrol.* 61, 45-62, 2003

TOWNSEND, T.; YONG-CHUL, J.; TOLAYMAT T.. A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making. Department of Environmental Engineering Sciences, 2003. Report #03-01(A). University of Florida

TOWNSEND, T.; TOLAYMAT, T.; LEO, K.; JAMBECK, J. Heavy metals in recovered fines from construction and demolition debris recycling facilities in Florida. *Science of the Total Environment*, 1-11, 2004.

VAN DER LEE, J.; DE WINDT, L.; LAGNEAU,V.; GOBLET, P; Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences* 29 (2003) 265–275

VAN GERVEN, T.; DUTRE V.; GEYSEN D.; VANDECASTEELE, C. Use of Na and K as inert elements for the long-term leaching assessment of heavy metals from cementitious matrices containing waste material. *Challenges of Concrete construction. Sustainable Concrete Construction*, 2002).p345-354

XAVIER, L. L. Diagnóstico do resíduo da construção civil na cidade de Florianópolis. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, SC. 2001.

YOKOZEKI,K; WATANABE, K; SAKATA, N; OTSUKI, N. Modeling of leaching from cementitious materials used in underground environment. *Applied Clay Science* 26 (2004) 293– 308

APÊNDICE A

PARÂMETROS DAS CURVAS SIMULADAS DADOS DE SCHAEFER (2007) E DADOS DE JACOB (2009)

Parâmetros dos modelos REF_INF_0,15

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	8,20E+08	0,891	10833,65	48,650		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	4,75E+08	0,937	8900,14	90630,000	1,37E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,30E+08	0,982	5112,73	32540,000	3,66E-06	29,3500
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,03E+07	0,895	1211,51	5,296		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	5,73E+06	0,941	977,50	10630,000	1,01E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,79E+06	0,951	979,06	6610,000	1,22E-06	1,8910
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	4,35E+04	0,749	78,85	0,264		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,79E+04	0,897	54,62	445,500	2,40E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,07E+03	0,994	14,62	206,100	6,03E-06	0,1352

Parâmetros dos modelos REF_INF_0,15

CÁDMIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	2,45E+04	0,541	59,15	0,159		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	7,70E+03	0,856	35,83	270,400	2,47E-06	
Dissolução _difusão	$a-a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	3,99E+03	0,925	28,23	125,600	8,69E-06	0,0789
CROMO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	3,28E+04	0,434	68,50	0,165		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	4,83E+03	0,917	28,36	267,700	3,57E-06	
Dissolução _difusão	$a-a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	1,76E+03	0,970	18,74	176,200	6,04E-06	0,0546
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	3,28E+04	0,434	68,50	0,165		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	1,65E+03	0,960	16,58	207,400	1,95E-06	
Dissolução _difusão	$a-a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	1,13E+03	0,973	15,03	145,700	2,68E-06	0,0322

Parâmetros dos modelos - SBC_<0,15

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,58E+09	0,838	15029,11	57,1900		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	4,32E+08	0,956	8490,17	99530,0000	1,83E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	6,73E+00	0,993	3668,86	50230,0000	3,42E-06	26,4500
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,15E+07	-	1282,12	2,7200		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,96E+06	0,719	702,13	4348,0000	4,37E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	9,60E+05	0,909	438,18	2180,0000	3,68E-05	1,2800
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,5806E+04	0,934	47,518	0,265		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	8455,9087	0,965	37,541	507,900	1,20E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,8115E+02	0,999	7,490	203,000	2,33E-06	0,1488

Parâmetros dos modelos - SBC_<0,15

CÁDMIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	4,15E+04	-1,334	77,00	0,1285		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,22E+03	0,819	23,17	188,3000	1,27E-05	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	6,87E+03	0,966	11,03	145,0000	2,11E-05	0,0332
CROMO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,99E+03	0,968	16,84	0,1222		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,88E+03	0,937	25,44	243,0000	8,12E-07	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,67E+03	0,973	18,26	109,0000	6,20E-07	0,0753
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	9,3570E+03	0,860	36,560	0,134		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1049,97	0,984	13,229	242,100	1,41E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	6,2341E+02	0,991	11,160	209,500	1,56E-06	0,0207

Parâmetros dos modelos - URM_<0,15

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,96E+09	0,741	16731,70	52,560		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,51E+08	0,967	6474,21	92830,000	1,99E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,00E+08	0,987	4473,01	60970,000	2,89E-06	16,780
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,02E+07	-	1698,79	2,366		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	6,9667E+05	0,737	340,75	3399,000	3,56E-05	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,58E+05	0,940	178,04	2943,000	4,54E-05	0,411
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	48905,01	0,801	83,58	0,305		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	16524,43	0,933	52,47	526,300	2,01E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,11E+03	0,995	14,88	257,800	4,14E-06	0,149

Parâmetros dos modelos - URM_<0,15

CROMO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	4,31E+04	0,134	78,46	0,168		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	6,91E+03	0,861	33,94	262,100	5,15E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,29E+03	0,954	21,41	171,600	9,64E-06	0,058
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	5398,10	0,942	27,77	0,157		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2766,11	0,970	21,47	299,800	1,13E-06	
Dissolução difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,61E+02	0,995	9,60	130,100	1,95E-06	0,085

Parâmetros dos modelos - REF_0,15

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,14E+09	0,897	12776,79	57,6300		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,89E+08	0,974	6945,74	110200,0000	1,30E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	7,00E+07	0,994	3742,67	48160,0000	2,26E-06	29,5500
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,63E+07	0,592	1939,86	5,1680		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	6,69E+06	0,896	1056,27	9448,0000	1,89E-06	
Dissolução_d ifusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,02E+07	0,842	1430,76	2675,0000	3,94E-05	3,3930
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,520E+04	0,847	60,000	0,239		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	9,926E+03	0,940	40,672	440,000	1,54E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	6,120E+02	0,996	11,064	191,700	3,85E-06	0,1235

Parâmetros dos modelos - REF_0,15

CROMO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,12E+04	0,163	40,02	0,0898		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,86E+03	0,800	21,14	143,5000	4,05E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,47E+03	0,890	17,15	89,4500	7,87E-06	0,0330
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,2E+04	0,662	41,22	0,124		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	5,6E+03	0,840	30,59	206,200	2,67E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	9,2E+02	0,974	13,59	89,350	9,51E-06	0,0670

Parâmetros dos modelos - SBC_0,15

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	4,43E+08	0,951	7961,84	49,470		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,71E+08	0,959	7865,53	101600,000	8,82E-07	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,29E+08	0,986	5093,27	31590,000	2,17E-06	30,6900
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	5,29E+07	0,587	2749,13	6,796		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	9,48E+06	0,926	1257,25	12140,000	2,00E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	9,99E+06	0,922	1413,40	10030,000	2,32E-06	1,0650
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	7,10E+04	0,689	100,68	0,311		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,02E+04	0,912	57,96	518,600	2,66E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	9,99E+02	0,996	14,14	268,900	5,79E-06	0,1432

Parâmetros dos modelos - SBC_0,15

CÁDMIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2058,29	0,945	17,14	0,0808		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1392,52	0,963	15,23	241,300	3,25E-07	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1578,65	0,958	17,78	50,000	1,75E-07	0,0700
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,52E+04	0,650	60,00	0,173		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	4,06E+03	0,944	26,02	290,100	2,71E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,01E+02	0,994	8,95	177,200	4,58E-06	0,065

Parâmetros dos modelos - URM_015

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	2,62E+09	0,678	19368,89	60,420		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	1,11E+09	0,864	13584,33	100600,000	2,64E-06	
Dissolução _difusão	$a- a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	9,57E+07	0,988	4375,56	44550,000	8,32E-06	32,0300
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	6,97E+06	0,769	997,65	2,491		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	1,80E+06	0,940	547,14	4640,000	1,40E-06	
Dissolução_ difusão	$a- a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	3,26E+06	0,892	807,02	2527,000	1,89E-06	0,9877
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	5,4571E+04	0,767	88,290	0,303		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	20376,2	0,913	58,270	517,600	2,26E-06	
Dissolução _difusão	$a- a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	6,1642E+02	0,997	11,100	242,500	5,43E-06	0,1530

Parâmetros dos modelos - URM_015

CÁDMIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,54E+03	0,943	19,03	0,114		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	4,32E+03	0,902	26,84	224,900	8,83E-07	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	3,39E+03	0,923	26,03	200,000	7,84E-07	0,0200
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,33E+04	0,752	43,57	0,130		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,76E+03	0,948	21,40	222,500	2,39E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	9,93E+02	0,981	14,09	139,500	3,64E-06	0,0467

Parâmetros dos modelos – REF 2,4

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	1,50E+09	0,765	15033,91	51,460		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	4,66E+08	0,931	8814,74	90230,000	2,05E-06	
Dissolução_ difusão	$a-a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	7,33E+07	0,989	3829,82	49770,000	3,66E-06	22,920
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	4,22E+06	0,941	776,21	4,472		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	5,91E+06	0,917	992,72	9339,000	8,26E-07	
Dissolução_ difusão	$a-a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	2,79E+06	0,961	747,59	1106,000	7,36E-06	3,773
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	5,08E+04	0,510	85,18	0,223		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	7,97E+03	0,923	36,43	366,300	3,22E-06	
Dissolução_ difusão	$a-a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	1,33E+03	0,987	16,33	226,000	5,79E-06	0,083

Parâmetros dos modelos – REF 2,4

CÁDMIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	9,27E+03	0,318	36,40	0,083		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,33E+03	0,828	19,73	130,900	4,51E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	8,58E+02	0,937	13,10	78,900	9,25E-06	0,033
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	4,29E+03	0,814	24,76	0,090		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,81E+03	0,922	17,38	160,600	1,74E-06	
Dissolução_ difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	7,82E+02	0,966	12,50	81,920	3,06E-06	0,04162

Parâmetros dos modelos - SBC_2,4

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	6,40E+09	0,440	30245,57	75,440		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	8,18E+08	0,929	11685,77	123200,000	3,42E-06	
Dissolução _difusão	$a-a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	2,08E+08	0,982	6463,39	80470,000	5,50E-06	25,950
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	2,70E+07	0,326	1980,17	4,185		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	1,83E+06	0,955	553,01	6683,000	4,41E-06	
Dissolução _difusão	$a-a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	7,97E+05	0,980	399,22	5180,000	5,98E-06	0,954
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	2,28E+04	0,866	57,08	0,247		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	1,20E+04	0,930	44,71	448,300	1,56E-06	
Dissolução _difusão	$a-a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	1,33E+03	0,992	16,30	179,400	3,84E-06	0,139

Parâmetros dos modelos - SBC_2,4

CÁDMIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	5,11E+03	0,740	27,02	0,082		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,61E+03	0,817	24,53	140,800	2,09E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,75E+03	0,911	18,68	57,450	6,18E-06	0,046
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,17E+04	0,586	40,83	0,116		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,79E+03	0,866	25,12	190,000	3,05E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,39E+02	0,984	9,37	90,240	9,56E-06	0,058

Parâmetros dos modelos URM_2,4

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	5,93E+09	0,551	29111,70	77,380		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	8,23E+08	0,938	11709,90	129800,000	2,96E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,03E+08	0,992	4558,24	80470,000	5,15E-06	28,610
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	9,75E+06	0,623	1180,21	3,319		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,91E+06	0,926	564,69	5688,000	2,57E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	3,39E+05	0,987	260,57	3354,000	5,04E-06	1,268
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	4,84E+04	0,742	83,13	0,286		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,08E+04	0,836	71,61	489,300	2,15E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,60E+03	0,986	22,79	169,200	1,26E-05	0,177

Parâmetros dos modelos URM_2,4

CÁDMIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	3,09E+04	0,541	66,49	0,185		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,23E+04	0,818	45,22	306,500	2,82E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,42E+03	0,965	22,02	120,600	2,17E-05	0,106
CROMO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,39E+03	0,913	18,48	0,087		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,95E+03	0,893	22,17	192,900	6,78E-07	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,28E+03	0,917	21,33	70,000	8,45E-07	0,053
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,41E+04	0,668	44,90	0,132		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,98E+03	0,930	22,30	221,600	2,67E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,08E+02	0,990	9,04	126,800	4,98E-06	0,054

Parâmetros dos modelos URM_BC1

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	4,31E+08	0,878	7854,50	31,860		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,15E+08	0,968	4373,13	59690,000	1,46E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,54E+07	0,993	2256,37	31210,000	2,53E-06	13,8600
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,72E+06	0,240	623,65	1,574		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,31E+06	0,354	620,88	2314,000	5,51E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	5,40E+04	0,985	103,89	966,500	2,77E-04	0,9268
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	3,18E+04	0,731	67,41	0,221		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,07E+04	0,909	42,00	373,900	2,43E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,63E+02	0,996	9,62	182,700	5,58E-06	0,1079
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	7,98E+03	0,819	33,76	0,119		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1077,34	0,9755	13,40	2,13E+02	1,81E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,10E+02	0,998	4,69	130,900	2,74E-06	0,0427

Parâmetros dos modelos URM_P1

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,47E+09	0,600	14493,11	39,750		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,80E+08	0,951	5484,26	67750,000	2,63E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	3,60E+07	0,990	2684,39	44000,000	4,27E-06	12,9900
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,34E+06	0,876	578,93	2,368		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,51E+06	0,814	765,22	4270,000	1,55E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	8,91E+05	0,953	422,23	1168,000	6,58E-06	1,6350
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	3,30E+04	0,728	68,68	0,226		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,04E+04	0,914	41,66	396,700	1,91E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,85E+03	0,985	19,21	195,80	4,73E-06	1,06E-01

Parâmetros dos modelos URM_P1

CÁDMIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,20E+04	0,703	41,40	0,125		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,94E+03	0,927	22,14	216,500	2,22E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,46E+03	0,964	17,11	135,100	3,34E-06	0,0450
CROMO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	8,14E+04	0,911	34,11	0,163		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	4,52E+03	0,950	27,46	303,200	1,33E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	8,83E+02	0,990	13,29	120,400	2,94E-06	0,0919
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	6,46E+03	0,805	30,37	0,104		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,05E+03	0,9684	13,21	1,90E+02	1,62E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	6,45E+02	0,980	11,35	128,800	2,22E-06	0,0310

Parâmetros dos modelos SBC_B1

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,05E+09	0,698	12289,69	37,770		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,25E+08	0,936	6124,60	63690,000	2,52E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,85E+07	0,995	1927,54	36300,000	4,61E-06	15,4800
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,64E+05	0,977	152,85	1,413		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	7,17E+05	0,900	345,78	2954,000	8,04E-07	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,05E+05	0,986	144,85	81,060	3,39E-05	1,3610
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	3,24E+04	0,762	68,00	0,225		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	6,15E+03	0,954	32,02	390,100	2,13E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,89E+02	0,996	9,88	222,400	3,63E-06	0,0901

Parâmetros dos modelos SBC_B1

CÁDMIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,21E+04	-	41,58	0,054		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,78E+02	0,704	7,94	78,980	3,90E-05	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,31E+02	0,8190	6,79	71,430	4,67E-05	0,0068
CROMO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,07E+04	0,559	39,06	0,099		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	4,57E+03	0,810	27,60	175,100	2,01E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	3,54E+03	0,854	26,62	62,830	1,69E-06	0,0533
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	7264,68	0,614	32,21	0,091		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,73E+03	0,908	16,99	1,52E+02	2,72E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	5,39E+02	0,971	10,38	87,490	5,16E-06	0,0370

Parâmetros dos modelos URM_P2

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,27E+09	0,586	13510,16	36,950		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,51E+08	0,918	6477,11	61000,000	3,00E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,36E+07	0,986	2958,00	2955,408	3,46E+04	15,2300
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,23E+06	0,950	418,39	2,422		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,05E+06	0,916	584,40	4779,000	9,36E-07	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	9,38E+05	0,961	433,12	992,000	1,97E-06	1,8690
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	4,65E+04	0,735	81,50	0,267		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,46E+04	0,917	49,30	461,600	2,15E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,72E+03	0,984	23,32	225,700	5,03E-06	0,1284

Parâmetros dos modelos URM_P2

CÁDMIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	7,89E+03	0,558	33,56	0,092		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,00E+03	0,832	22,35	147,700	3,49E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	4,17E+02	0,977	9,13	69,130	1,20E-05	0,0474
CROMO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	2,05E+04	0,541	54,18	0,141		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,17E+03	0,929	22,98	228,500	3,46E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	3,95E+02	0,990	8,89	146,100	5,62E-06	0,0500
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	3863,55	0,853	23,49	0,101		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,80E+03	0,855	25,17	1,81E+02	1,60E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,52E+02	0,994	5,52	49,940	1,09E-05	0,0684

Parâmetros dos modelos URM_P3

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	1,03E+09	0,702	12143,33	38,390		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	3,63E+08	0,890	7779,16	62500,000	2,83E-06	
Dissolução _difusão	$a-a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	9,69E+06	0,997	1392,43	30800,000	6,54E-06	18,7500
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	1,37E+06	0,882	442,71	1,945		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	8,33E+05	0,928	372,65	3630,000	1,46E-06	
Dissolução _difusão	$a-a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	1,18E+05	0,990	153,45	1,44E+03	3,49E-06	1,08
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a*(x^{0.5})$	3,56E+04	0,803	71,36	0,262		
Dissolução	$a-a*\exp(-b*x)$	1,17E+04	0,935	44,24	460,200	1,92E-06	
Dissolução _difusão	$a-a*\exp(-b*x)+c*(x^{0.5})$	6,91E+02	0,996	11,75	220,400	4,14E-06	0,1283

Parâmetros dos modelos URM_P3

CÁDMIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,10E+04	0,769	39,58	0,105		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,59E+03	0,967	16,27	195,240	1,61E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,66E+03	0,965	18,23	198,100	1,68E-06	0,0051
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	7,67E+03	0,886	38,09	0,138		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2216,5	0,9671	19,22	2,68E+02	1,26E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,45E+03	0,979	17,03	145,700	1,90E-06	0,0573

Parâmetros dos modelos URM_P5

CLORO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,16E+09	0,720	12875,00	41,160		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	2,94E+08	0,931	7010,40	70200,000	2,39E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,87E+07	0,993	2398,15	40480,000	4,03E-06	17,5100
CÁLCIO							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	6,76E+05	0,883	310,83	1,344		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	1,86E+06	0,678	556,57	3133,000	5,35E-07	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	7,01E+05	0,879	374,40	26530,000	1,56E-09	1,2500
COBRE							
Modelo	Equação	SSE	R²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	9,28E+03	0,903	36,41	0,177		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	7,20E+03	0,925	34,65	331,200	1,30E-06	
Dissolução _difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,69E+03	0,982	18,39	1,10E+02	3,59E-06	0,1104

Parâmetros dos modelos URM_P5

CÁDMIO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	6,30E+03	0,702	30,00	0,094		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	3,74E+03	0,823	24,97	154,000	2,81E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	3,53E+02	0,983	8,41	64,570	1,01E-05	0,0525
CROMO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,63E+04	0,167	48,30	0,113		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	6,42E+03	0,672	32,71	172,800	5,06E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	1,19E+03	0,939	15,42	82,220	3,84E-05	0,0583
ZINCO							
Modelo	Equação	SSE	R ²	RMSE	a	b	c
Difusão	$a \cdot (x^{0.5})$	1,31E+03	0,939	13,67	0,074		
Dissolução	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x)$	689,8	0,9676	10,72	1,45E+02	1,09E-06	
Dissolução_difusão	$a - a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \cdot (x^{0.5})$	2,66E+02	0,988	7,30	66,610	1,71E-06	0,0376